



T.C.
MUŞ ALPARSLAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI YENİ SCHIFF BAZLARININ METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Nurullah DEMİR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Anabilim Dalı

Temmuz-2023
MUŞ
Her Hakkı Saklıdır



T.C.
MUŞ ALPARSLAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI YENİ SCHIFF BAZLARININ METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Nurullah DEMİR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Kenan BULDURUN

Temmuz-2023
MUŞ
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL ve ONAYI

Nurullah DEMİR tarafından hazırlanan “Bazı Yeni Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Katalitik Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 06/07/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Muş Alparslan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Nevin TURAN ÖZEK
Muş Alparslan Üniversitesi,
Fen Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü

.....

Danışman

Doç. Dr. Kenan BULDURUN
Muş Alparslan Üniversitesi,
Sağlık Hizmetleri MYO
Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü

.....

Üye

Doç. Dr. Mitat AKKOÇ
Turgut Özal Üniversitesi,
Hekimhan Mehmet Emin Sungur MYO
Mülkiyeti Koruma ve Güvenlik Bölümü

.....

Üye

Doç. Dr. Kenan BULDURUN
Muş Alparslan Üniversitesi,
Sağlık Hizmetleri MYO
Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü

.....

Yukarıdaki Sonuç;
Enstitü Yönetim Kurulu/...../..... Tarih ve/..... nolu kararı
ile onaylanmıştır.

Doç. Dr. Sedat BOZARI

FBE Müdürü

Bu tez çalışması Muş Alparslan Üniversitesi, BAP birimi tarafından BAP-22-SHMYO-4902-01nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION THESIS

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Nurullah DEMİR
06/07/2023

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI YENİ SCHIFF BAZLARININ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Nurullah DEMİR

Muş Alparslan Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Kenan BULDURUN

Günümüzde çevre kirliliği, dünya üzerinde yaşayan tüm canlılar için giderek büyük bir tehdit haline gelmektedir. Son zamanlarda başta plastik olmak üzere tarım, temizlik, kozmetik, gıda, farmakoloji ve diğer uygulama alanlarında kimyasal madde kullanımı hızla artmaktadır. Bu kimyasal madde kullanımına bağlı olarak meydana gelen toprak ve yeraltı suyu kirliliği çevre tahribatını tetiklemektedir. Bunun yanında, çeşitli antropojenik süreçler nedeniyle, karbon emisyonu şaşırtıcı bir oranda artmakta ve küresel ısınmaya neden olmakta, bu da beraberinde alışık olmadığımız doğa olaylarına (iklim değişikliği, kuraklık, sel ve aşırı ısınma vb.) yol açmaktadır. Bu nedenle toplumun talepleri göz önüne alındığında çevre dostu yöntemler geliştirmek gerekmektedir. Bu amaçla 20 yıl önce bilim insanları, yeşil kimyanın önemini ortaya koyarak ve 12 ilkeden oluşan çevre dostu bir yaklaşım geliştirmişlerdir. Bu yaklaşım, modern araştırma laboratuvarlarında kullanılan kimyasal yöntemlerin çevre dostu olması ile bu duyarlılığın artırılması hedeflenmektedir.

Tıbbi kimyada pek çok farklı yöntem kullanılmasıyla birlikte bu yöntemleri daha hassas ve uygulanabilir alternatiflerle değiştirmek çevresel ve ekolojik bakımdan büyük önem arz etmektedir. Bu nedenle, gerek Ar-Ge ve gerekse diğer araştırma laboratuvarlarında tüm sentez alanlarında bu yaklaşımla hareket edilmesi hayati bir önem kazanmaktadır.

Son yıllarda Schiff bazları yapısal özelliklerinden dolayı araştırmacıların yoğun ilgisini çekmiş ve geçiş metali koordinasyon kimyasında en çok çalışılan ligand haline gelmiştir. Schiff bazının türevleri ve bunların metal kompleksleri inorganik, biyolojik, analitik kimya, gıda endüstrisi, boya endüstrisi ve kataliz olmak üzere geniş çapta uygulama alanına sahip olmuştur. Bu tez çalışmasının bundan sonra yapılacak araştırmalar için yol gösterici olacağı ve uygulama alanlarına katkı sunacağı düşünülmektedir. Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar üç başlık altında sıralanabilir;

- 1) Schiff bazı ligandlarının (L^1 , L^2) sentezi ve çeşitli spektroskopik ve analitik yöntemler yöntemler kullanılarak yapısal karakterizasyonu,
- 2) L^1 ve L^2 ligandlarının Co(II), Pd(II) ve Ru(II) metal komplekslerinin sentezi ve uygun spektroskopik yöntemler kullanılarak yapısal karakterizasyonu,
- 3) Schiff bazı Pd(II) ve Ru(II) metal komplekslerinin Mizoroki-Heck, Suzuki-Miyaura ve hidrojen transfer tepkimelerindeki katalitik aktivitelerinin incelenmesi.

2023, 79 Sayfa

Anahtar kelimeler: Schiff bazı, Katalitik aktivite, Spektroskopik yöntem, Co(II) ve Pd(II) kompleksleri, Ru(II)-*p*-simen, Katalizör

ABSTRACT

MS THESIS

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF CATALITY PROPERTIES OF METAL COMPLEXES OF SOME NEW SCHIFFS

Nurullah DEMİR

**Muş Alparslan University
Natural and Applied Science
Department of Chemistry**

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Kenan BULDURUN

Today, environmental pollution is becoming a major threat to all living things on earth. Recently, the use of chemicals has been increasing rapidly in agriculture, cleaning, cosmetics, food, pharmacology and other application areas, especially plastics. Soil and groundwater pollution caused by the use of this chemical triggers environmental destruction. In addition, due to various anthropogenic processes, carbon emissions increase at an astonishing rate and cause global warming, which also leads to unfamiliar natural events (climate change, drought, flood and overheating, etc.). Therefore, considering the demands of the society, it is necessary to develop environmentally friendly methods. For this purpose, 20 years ago, scientists demonstrated the importance of green chemistry and developed an environmentally friendly approach consisting of 12 principles. This approach aims to increase this sensitivity by making the chemical methods used in modern research laboratories environmentally friendly.

Although many different methods are used in medicinal chemistry, it is of great environmental and ecological importance to replace these methods with more sensitive and applicable alternatives. For this reason, it is of vital importance to act with this approach in all areas of synthesis, both in Ar-Ge and other research laboratories.

In recent years, Schiff bases have attracted the attention of researchers due to their structural properties and have become the most studied ligand in transition metal coordination chemistry. Derivatives of Schiff base and their metal complexes have been widely used in inorganic, biological, analytical chemistry, food industry, paint industry and catalysis. It is thought that this thesis study will be a guide for future research and contribute to the fields of application. The studies carried out within the scope of this thesis can be listed under three dings;

- 1) Synthesis of Schiff base ligands (L^1 , L^2) and their structural characterization using different spectroscopic and analytical methods,
- 2) Synthesis of Co(II), Pd(II) and Ru(II) metal complexes of L^1 and L^2 ligands and structural characterization using appropriate spectroscopic methods,
- 3) Investigation of catalytic activities of Schiff base Pd(II) and Ru(II) metal complexes in Mizoroki-Heck, Suzuki-Miyaura and hydrogen transfer reactions.

2023, 79 Pages

Keywords: Schiff base, Catalytic activity, spectroscopic methods, Pd(II) complexes, Ru(II)-*p*-cymene, Catalysts.

TEŞEKKÜR

Muş Alparslan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum bu çalışmada, başlangıcından itibaren her aşamasında zamanını ayıran, maddi-manevi yardım ve desteğini sağlamaktan çekinmeyen ve değerli önerileri ile yol gösteren tez yöneticim ve değerli hocam Sn. Doç. Dr. Kenan BULDURUN'a,

Bu süre zarfında bilgi ve tecrübesinden yararlandığım kıymetli hocam Prof. Dr. Nevin TURAN ÖZEK'e, bana her zaman desteklerini sunan Prof. Dr. Ercan BURSAL'a, yüksek lisans derslerinde kendilerinden çok şey öğrendiğim tüm hocalarıma, İnönü Üniversitesi Kimya Bölümü ve Kataliz Merkezine özellikle Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR ve ekibine, bu günlere gelmemde emeği olan kıymetli eşim İnci DEMİR'e, ayrıca her türlü sıkıntıda destek olan enstitü personellerine sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Bu araştırmanın yürütülmesinde BAP-22-SHMYO-4902-01 kodlu “Bazı Yeni Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Katalitik Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı proje ile finansman katkısı sağlayan Muş Alparslan Üniversitesi BAP birimine teşekkür ederim.

Nurullah DEMİR

MUŞ-2023

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Schiff Bazlarının Tarihi.....	3
1.2 Schiff Bazları ve Özellikleri	4
1.2.1. Schiff bazı oluşum mekanizması	6
1.3. Schiff Bazı ve Metal Komplekslerinin Kimyası.....	7
1.4. Schiff Bazı Komplekslerinin Sınıflandırılması	10
1.4.1. ONO donör atomları içeren Schiff bazları	10
1.4.2. NN veya NNN donör atomları içeren Schiff bazları.....	11
1.4.3. ONN donör atomları içeren Schiff bazları	11
1.4.4. ONS donör atomları içeren Schiff bazları.....	11
1.5. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Katalitik Uygulamaları.....	12
1.5.1. Suzuki-Miyaura C-C eşleşme reaksiyonu	13
1.5.2. Mizoroki-Heck C-C eşleşme reaksiyonu	14
1.6. Ketonların katalitik Transfer Hidrojenasyon reaksiyonları.....	15
1.7. Schiff Bazlarında Transfer Hidrojenasyon (TH) Tepkimesinin Önemi.....	16
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	18
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	29
3.1 Kullanılan Alet ve Cihazlar	29
3.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler	29
3.1 Sentez ve Karakterizasyonlar	30
3.1.1 Metil 2-amino-6-benzil-4,5,6,7-tetrahidrothiyeno[2,3-c]piridin-3 karboksilatın sentezi	30
3.1.2 Metil 2-amino-6-benzil-2-(2-hidroksibenzilidenamino)4,5,6,7 tetrahidrothiyeno [2,3-c] piridin-3-karboksilat (L ¹) Schiff bazı ligandının sentez ve karakterizasyonu	30
3.1.3 Schiff bazı ligandı (L ¹)-Co(II) kompleksinin sentezi	31
3.1.4 Schiff bazı ligandı (L ¹)-Ru(II) kompleksinin sentezi	32
3.1.5 Schiff bazı ligandı (L ¹)-Pd(II) kompleksinin sentezi.....	33
3.1.6 Metil 6-benzil-2-(5-bromo-2-hidroksibenzilidenamino)-4,5,6,7 tetrahidrotiyeno[2,3-c]piridin-3-karboksilat (L ²) Schiff bazı ligandının sentezi	34
3.1.7 Schiff bazı ligandı L ² -Co(II) kompleksinin sentezi	36
3.1.8 Schiff bazı ligandı L ² -Ru(II) kompleksinin sentezi	36

3.1.9 Schiff bazı ligandı L^2 -Pd(II) kompleksinin sentezi.....	37
4. ARASTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA	39
4.1 Hidrojen Transfer Reaksiyonu.....	44
4.2 Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi	46
4.3 Mizoroki-Heck Eşleşme Tepkimesi.....	48
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	50
6. KAYNAKLAR.....	51
EKLER	59



SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

mL	:	Millilitre
d	:	Dublet
cm ⁻¹	:	Dalga sayısı
s	:	Single
g	:	Gram
m	:	Multiplet
mmol	:	mmol
nm	:	nm
<i>o</i>	:	orto
<i>p</i>	:	para
ppm	:	Milyonda bir
ν	:	Gerilme frekansı
λ	:	Maksimum dalga boyu
δ	:	Kimyasal kayma

Kısaltmalar

¹³ C-NMR	:	Karbon Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
DCM	:	Diklorometan
DMF	:	Dimetilformamit
DMSO	:	Dimetilsülfoksit
E.N	:	Erime Noktası
FT-IR	:	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
¹ H-NMR	:	Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
UV-Vis	:	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
LC-MS	:	Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi
GC-MS	:	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi
KOH	:	Potasyumhidrooksit
NaOH	:	Sodyum hidroksit
K ₂ CO ₃	:	Potasyum karbonat
<i>i</i> -PrOH	:	İzopropilalkol
Et-OH	:	Etilalkol
Met-OH	:	Metanol
KOBu ^t	:	Potasyum ter-bütoksit
Cs ₂ CO ₃	:	Sezyum karbonat
Et ₂ O	:	Dietil Eter
KBr	:	Potasyum Bromür
İTK	:	İnce tabaka kromatografisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Schiff bazlarının kimyasal yapısı	3
Şekil 1.2 Schiff bazlarının genel oluşum mekanizması.....	5
Şekil 1.3 Schiff bazları katılma-ayrılma tepkimeleri	6
Şekil 1.4 Metal kompleksinin tipik oluşum mekanizması.....	7
Şekil 1.5 Schiff bazlarının sınıflandırılması	9
Şekil 1.6 Bir ve üç dişli Schiff bazları.....	10
Şekil 1.7 5-klorosalisiliden- <i>p</i> -anisidin	10
Şekil 1.8 NN veya NNN türü kısaç ligandlar	11
Şekil 1.9 Salisiliden- <i>o</i> -aminopiridin	11
Şekil 1.10 ONS donör ligand yapısı.....	12
Şekil 1.11 Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimesi	14
Şekil 1.12 Mizoroki-Heck eşleşme tepkimesi	15
Şekil 2.1 Pd(II) kompleksinin genel reaksiyonu	19
Şekil 2.2 İki dişli piridal-sülfonamid ligandları içeren yeni Pd(II) kompleksi	19
Şekil 2.3 Ru(II) bileşiklerinin sentezini karakterizasyonunu.....	20
Şekil 2.4 Sentezlenen η^6 - <i>p</i> -simen Ru(II)feniltiyosemikarbazon kompleksleri	20
Şekil 2.5 Kısaç tipi rutenyum(II) tepkimesi.....	21
Şekil 2.6 Salisialdehit içeren hidrazon ligandları (L^1 - L^4) Rutenyum(II) kompleksleri ..	21
Şekil 2.7 Sentezlenen Schiff bazı-Rutenyum kompleksinin yapısı	22
Şekil 2.8 Sentezlenen Rutenyum <i>p</i> -simen komplekslerinin yapısı	22
Şekil 2.9 RuII- <i>p</i> -simen komplekslerinin katalitik aktiviteleri	23
Şekil 2.10 Yeni stabil fosfin/arsin içermeyen Schiff bazı Pd(II) kompleksleri	24
Şekil 2.11 İki yeni mononükleer Schiff bazı-Pd ^{II} kompleksi (1, 2).....	24
Şekil 2.12 Schiff bazının ve Co(II), Cu(II) ve Zn(II) sulu bir solüsyonda çökeltme ile kompleksleri.....	25
Şekil 2.13 Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonunda 1a, 2a komplekslerinin katalitik aktivitesi.....	26
Şekil 2.14 Ligand ve Ni(II) ve Pd(II) komplekslerinin hazırlanması için sentetik yöntemler	27
Şekil 2.15 Sentezlenen L^1 ve L^2 Ru(II) metal kompleksleri.....	28
Şekil 3.1 Metil 2-amino-6-benzil-4,5,6,7-tetrahidrothiyeno [2,3- <i>c</i>] piridin-3-karboksilatın sentezi	30
Şekil 3.2 Schiff bazı ligandı (L^1)	31
Şekil 3.3 L^1 -Co(II) kompleksinin yapısı	32
Şekil 3.4 L^1 -Ru(II) kompleksinin yapısı	33
Şekil 3.5 L^1 -Pd(II) kompleksinin yapısı	34
Şekil 3.6 Schiff bazı ligandı (L^2)	35
Şekil 3.7 L^2 -Co(II) kompleksinin yapısı	36
Şekil 3.8 L^2 -Ru(II) kompleksinin yapısı	37
Şekil 3.9 L^2 -Pd(II) kompleksinin yapısı	38
Şekil 4.1 Hidrojen transfer tepkimesi.....	44
Şekil 4.2 Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonu	46
Şekil 4.3 Mizoroki-Heck eşleşme tepkimesi olefinlerin aril halojenürler ile paladyum katalizörlüğünde C-C eşleşme tepkime	48

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Periyodik tablodaki geçiş metallerinin özellikleri	8
Çizelge 2.1 Suzuki-Miyaura reaksiyonunun Pd(II) kompleksinin optimizasyonu	18
Çizelge 3.1 L ¹ -metal komplekslerinin termal analiz sonuçları	34
Çizelge 3.2 L ² -metal kompleksinin termal analiz sonuçları	38
Çizelge 4.1 Hidrojen transfer reaksiyonu için optimizasyon şartları	44
Çizelge 4.2 Hidrojen transfer tepkimesinde Ru(II) kompleksinin katalitik etkinlikleri ..	45
Çizelge 4.3 Suzuki-Miyaura reaksiyonları için optimizasyon reaksiyon şartları	46
Çizelge 4.4 Suzuki-Miyaura tepkimeleri için optimizasyon koşulları	47
Çizelge 4.5 Pd(II) kompleksleri katalizlüğünde Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimesi	47
Çizelge 4.6 Pd(II) kompleksleri katalizörlüğünde Mizoroki-Heck eşleşme reaksiyonu ..	48



1.GİRİŞ

Metal katyonlarının anorganik iyonlar, organik iyonlar, inorganik veya organik polar moleküller ile türevlerine koordinasyon bileşikleri, bu bileşikleri inceleyen bilim dalına “koordinasyon kimyası” denir (Gündüz, 2005). Başka bir ifadeyle bir ve daha fazla liganda sahip metal atomları veya iyonları dizisine koordinasyon bileşikleri adı verilir.

Koordinasyon bileşiklerinin oluşumunda ligandtan metal iyonuna elektron transferiyle koordinasyon bağı oluşur. Koordinasyon adı, kovalent bağından ileri gelir. Koordinasyon bileşiklerindeki metallerin birçoğu geçiş metalleridir. Özgün koordinasyon bileşikleri, farklı iyonlardan ve inhibitörlerden oluşurlar. Bir koordinasyon bileşiğinin katyonuna veya merkez atomuna bağlı atom sayısına o bileşiğin koordinasyon sayısı denir. Koordinasyon sayıları 2-12 arasında değişmektedir (Sertekin, 2009).

Koordinasyon kimyasında en çok kullanılan ligandların başında Schiff bazları gelmektedir. İlk olarak 1864’te Alman kimyager Hugo Schiff tarafından hazırlandıkları için, halen Schiff bazları olarak anılmaktadır. Birincil aminlerin aldehitlerle kondenzasyonundan meydana gelen imin ($CH=N$) grubu içeren bileşikler Schiff bazları olarak adlandırılır. Hugo Schiff, iminler veya azometinler olarak da bilinen Schiff bazları terimini ortaya koyduğundan beri, hazırlanışı, kararlılığı, karbonil bileşikleri ve birincil aminler gibi nispeten ucuz öncülleri ve bunların şelatlama yetenekleri nedeniyle yoğun bir ilgiye sahiptirler (Ereshanaik ve ark., 2022). Schiff bazlarının ilk bilimsel çalışmaları, 1932 yılında ünlü Alman kimyager Powl Pfeifer’in 2-hidroksi benzaldehitten yaptığı Schiff bazları başta olmak üzere onlarca farklı renkte bileşik hazırlayarak koordinasyon kimyası alanına kazandırması ile başlamıştır. 1932’den sonra Schiff bazları, koordinasyon kimyasının önemli bir grubu haline gelmiştir.

Geçiş metallerinin Schiff bazı kompleksleri inorganik kimyagerler için ilgi çekicidir, çünkü bunların yapısal, spektral ve kimyasal özellikleri çoğu zaman ligand yapısına bağlıdır. Sübstitüye salisilaldehitler ile koordinasyon kompleksleri çeşitli sterokimyasallar ve farklı bağlanma etkileşimleriyle farklı yapılar ve özellikler göstermişlerdir. Schiff bazı metal kompleksleri özellikle biyoinorganik kimyada ilgi çekmektedir, çünkü bu komplekslerin çoğu biyomoleküllerin ve biyolojik işlemlerin yapısını anlamada biyolojik modeller sunmaktadır. Doğal olarak oluşan dioksijen taşıyıcıları ve depolama proteinleri, örneğin demir (hemoglobin) ve bakır (hemosiyanin)

gibi dioksijenin tersinir olarak bağlanabildiği bir geçiş metal iyonu içerir. Bu tür sistemler, bir dizi Schiff bazlı kompleks tarafından modellenmiştir. Bazı kobalt(II) Schiff-bazı kompleksleri aynı zamanda tersinir dioksijeni bağlayabilir ve doğal taşıyıcıları tarafından geri dönüşümlü dioksijen bağlanması çalışmasında basitleştirilmiş modeller olarak kullanılabilir (Adeola ve ark., 2010).

Schiff bazları, termal kararlılık, sıvı kristal özellikleri, iletkenlik ve şelatlama gibi sayısız özelliklerinin yanı sıra basit sentezi, ucuzluğu ve kolay bulunabilirliği nedeniyle bilim çevrelerinde yoğun ilgi görmekte ve pratik hayatımızdaki önemi her geçen gün artmaktadır (Özdemir, 2019).

Bu bileşiklerde imin grubunun varlığı birçok biyolojik özellik göstermelerinin ana sebebidir. Bu azometinlerin bileşikleri ayrıca polimer stabilizatörleri, korozyon inhibitörleri, boyalar, pigmentler, katalizörler, antioksidan, antikanser aktivite antimikrobiyaller vb. olarak kullanılırlar. Çok dişli ligandlara sahip olan Schiff bazı kompleksleri, her metal iyonunu şelatlama eğilimindedir. Bu ligandlar, hastalıkları ve tedavilerini daha iyi anlamak için ilgi çekici yeni terapötik yaklaşımlar için güçlü bir adaydırlar. Her iki geçiş metali iyonunun (yani iç ve dış) Schiff bazı kompleksleri, biyolojik aktivitelerde temel bir özellik sergileyen NO veya NOS donör atomları içerir. Bu metallerin bazı kompleksleri, renkli olmaları ve biyolojik aktiviteler için oldukça kararlı olmaları nedeniyle ilgi çekici fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler. Bu tür kompleksler, ketonların indirgenmesi, organik bileşiklerin oksidasyonu, alkenlerin epoksidasyonu, tiyonil klorürün indirgenmesi, keton hidrosililasyonu ve polimerizasyon reaksiyonu gibi birçok reaksiyonda katalizör olarak çok önemli bir rol oynamaktadırlar (Ghanghas ve ark., 2021).

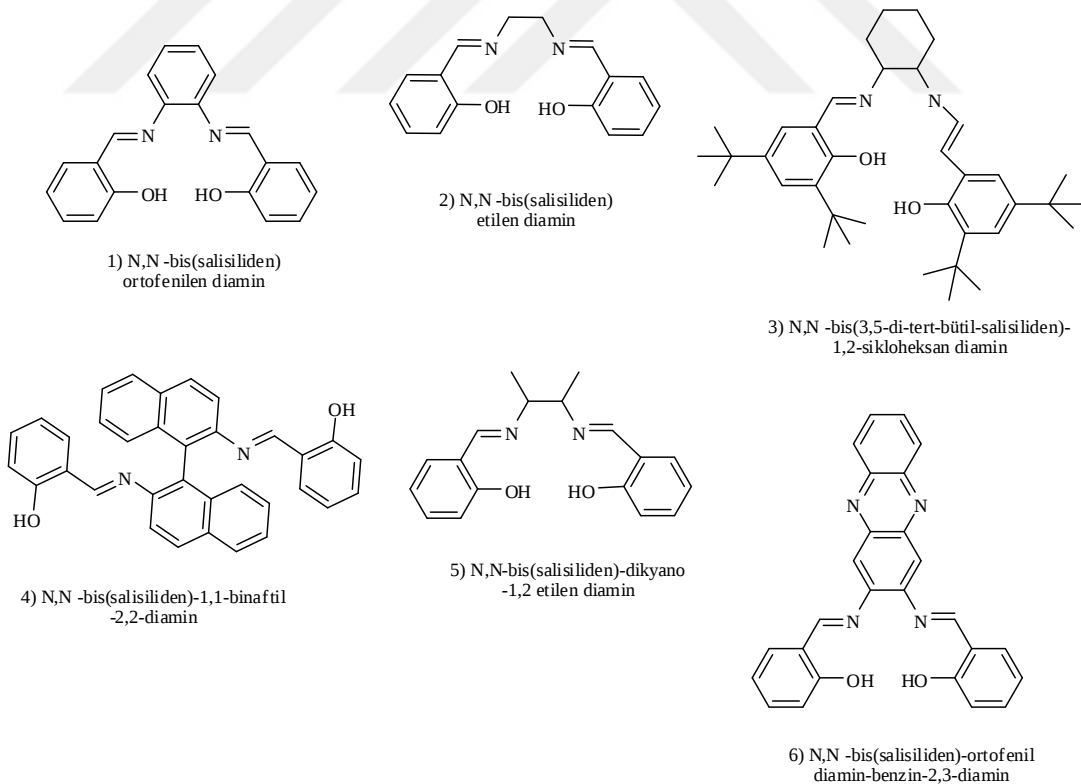
Schiff bazları, koordinasyon kimyasında çok sayıda metal kompleksinin sentezi için yaygın olarak kullanılan ve ayrıcalıklı multitopik ligandlar olarak kabul edilen önemli bir ligand sınıfı haline gelmiştir (Fathalla ve ark., 2023). Çeşitli alanlarda mükemmel ve ayarlanabilir ilginç kimyasal özelliklerinden, farklı alanlardaki uygulamalarından dolayı geniş çapta çalışılmaktadır. Metal komplekslerinin şelatlanması biyolojik ve diğer uygulamalara, özellikle biyolojik olarak önemli türlerin yapı dizaynı ve sentezlenmesine dikkat çekmiştir. Azometin/imin Schiff bazı kompleksleri, antifungal, antibakteriyel, antidiyabetik, antitümör, antiproliferatif, anti-kanser, anti-korozyon ve anti-inflamatuar aktivite olmak üzere geniş bir biyolojik aktivite çeşitliliğine sahiptir. Schiff bazları ve metal kompleksleri, farmakoloji, optik, tarım ve katalitik olmak üzere farklı uygulama alanlarında yoğun şekilde çalışılmış ve

bu bileşiklerin değişik alanlardaki aktivite çalışmaları günümüzde hala devam etmektedir (Ereshanaik ve ark., 2022; Buldurun, 2020; Ghanghas ve ark., 2021).

1.1. Schiff Bazlarının Tarihi

Daha önce bahsedildiği gibi, iminlerin veya azometinlerin sentezi ilk olarak 1864'te Hugo Schiff tarafından tanımlanmış ve yeni bir organik bileşik sınıfı tanımlanmıştır (Fabbrizzi, 2020). O zamandan beri araştırmacılar, termal, mekanik, elektriksel, optik, optoelektronik ve fiber özelliklerinden dolayı Schiff bazının sentezlenmesinin ve karakterizasyonunun basitliğinden etkilenmiştir (Plesch ve ark., 1998; Qin ve ark., 2013).

En kapsamlı çalışılan Schiff bazı ligandlarından biri, ilk olarak 1933'te Pfeiffer ve arkadaşları tarafından bildirilen Salen ligand sistemidir (Pfeiffer ve ark., 1933). Salisilaldehit bileşiklerinin diamin türevleri ile reaksiyonu, Salen Schiff bazı bileşiklerini oluşturan iki molekül azot ve hidroksil grubu içerir. Bu bileşikler tetradentat koordinasyon modları sergiledikleri için, salen ligandları olarak sınıflandırılırlar ve bazıları Şekil 1.1'de gösterilmiştir (Srivastva, 2020).



Şekil 1.1 Schiff bazlarının kimyasal yapısı

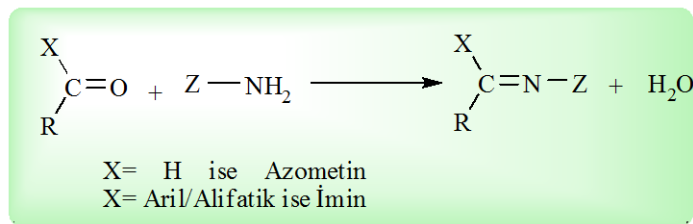
Schiff bazlarının keşfinden sonra ilk olarak 19. yüzyılda Schiff bazı metal komplekslerinin sentezine başlanmıştır (Golcu ve ark., 2005). 1970'lerin ortalarında, Danimarka'dan Jorgensen, konjuge bir metalin sentezini başlatmıştır (Kauffman ve ark., 1959). Werner, klor, kobalt ve amonyak dahil olmak üzere çeşitli bileşikler üzerinde çalıştığı 1893 gibi erken bir tarihte bu alandaki önemli ilerlemeleri duyurmasına karşın ancak 1913'teki başarılarından dolayı Nobel Ödülüne layık görülmüştür. Dikloroplatin(II)'nin (cisplatin) inorganik cis-diamin kompleksi için antitümör aktivitesi 1960 yılında keşfedilmiştir (Boulechfar ve ark., 2023; Constable ve ark., 2013). Cisplatin, katı tümörlerin tedavisinde yaygın olarak kullanılan ve etkili bir sitostatik ilaç haline gelmiştir. Galyum (Ga), germanyum (Ge), bakır (Cu), rodyum (Rh), bizmut (Bi), altın (Au), titanyum (Ti) ve iridyum (Ir) gibi metallerin kansere karşı etkili oldukları bulunmuştur. Metal bazlı tedaviler insanlarda ve hayvanlarda görülmektedir. Ayrıca diyabet, kalp hastalığı, romatoid artrit ve iltihaplanma dahil olmak üzere birçok hastalığın tedavisinde tanı maddesi olarak kullanılmaktadır (Boulechfar ve ark., 2023; Chaviara ve ark., 2005; Nakai ve ark., 2005).

1.2 Schiff Bazları ve Özellikleri

Yapılarında C=N grubu içermelerinden dolayı “azometin” ya da “imin” olarak adlandırılır ve bu fonksiyonel grup sayesinde bazik özellik gösterirler. Bu önemli yapı, karbonil grubu içeren aldehit ve ketonlar ile primer aminlerin kondenzasyonu sonucu elde edilmişlerdir. Genel formülleri $R_1R_2C=NR_3$ olarak gösterilmektedir. R_1 , R_2 ve R_3 aril ya da alkil sübstitüentleridir. Keton ve aldehitlerin yapılarına ve miktarlarına bağlı olarak farklı Schiff bazları da elde edilmektedir (Karaca, 2018).

Schiff bazı ligandları, Schiff bazlarının çeşitli metal iyonları ile kompleks oluşturma yeteneklerinden dolayı analitik kimyada yaygın olarak kullanılmaktadır (Gurusamy ve ark., 2022).

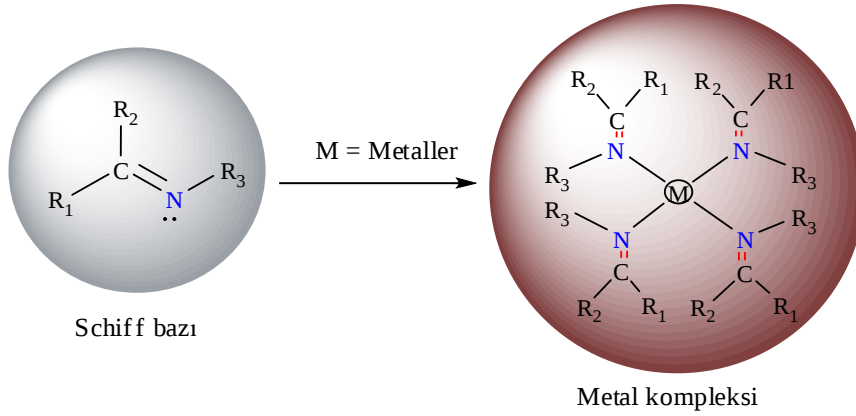
Karbon-azot çift bağına ($C = N$) azometin veya imin bağı denir (Kılıçaslan, 2013). Bu bağ, kullanılan aldehit ve ketona bağlı olarak sırasıyla azometin veya aldimin, imin veya ketimin olarak adlandırılır (Keskioğlu ve ark., 2008; Kayan, 2004). Bir Schiff bazının tipik oluşum mekanizması verilmiştir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2 Schiff bazlarının genel oluşum mekanizması

Elektron çeken gruplar olarak R ve Z'nin varlığı, azometin kompleksinin kararlılığını arttırır. Kondenzasyon reaksiyonlarının mekanizması katılma-ayrılma tepkimelerine dayanır ve azometin bileşiklerinin oluşumu ortamın pH'ına bağlıdır. Aldehitler birincil aminlerle çok kolay reaksiyona girerken, ketonlar aminlerle çok kolay reaksiyona girmezler. Ketonlardan Schiff bazı elde etmek için katalizör seçimi, uygun pH aralığı, reaksiyonda oluşacak su ile azeotrop oluşturan solvent seçimi ve uygun reaksiyon sıcaklığı gibi birçok etken göz önünde bulundurulmalıdır. Aldehit ve aromatik aminlerden oluşan Schiff bazları, aldehit ve alifatik aminlerden oluşan Schiff bazlarından daha kararlıdır. Çok sayıda farklı türde aldehit ve aminlerin kullanımıyla farklı Schiff bazı elde edilebilir. Ancak, her Schiff bazı iyi bir ligand olarak değerlendirilmemelidir. Örneğin Ph-CH=N-Ph, Ph-CH=N-R gibi fonksiyonel grup olarak sadece imin grupları içeren Schiff bazlarında en iyi ligandlar orto pozisyonunda bulunan -OH, NH₂, -SH ve -OCH₃ gibi O,N ve S donör atomlar içeren gruplardır. Schiff bazı kompleksleri, yapıdaki N, S ve O donör atomları aracılığıyla farklı uygulama alanlarında oldukça önemli aktiviteler göstermektedirler (Ereshanaik ve ark., 2022; Durmuş ve ark., 2001).

Schiff bazlarında, N, S ve O donör atomlarının türü ve sayısının, komplekslerin yapı ve çeşitliliği üzerinde büyük bir etkisi vardır. İçerdikleri donör atomların yapısına ve sayısına bağlı olarak NO, N₂O₂, ONO, ONS ve NS türleri olarak tanımlanabilen Schiff bazları mevcuttur (Cozzi, 2004; Muniyappan ve ark., 2023; Menna ve ark., 2022). Schiff bazları ve metal kompleksleri günümüzde ilaç ve parfüm endüstrisinde hâlâ kullanılmaktadır (Adır, 2016). Bazı Schiff bazları, spesifik reaksiyonlar sağlayan spektrofotometrik reaktifler olarak çeşitli analizlerde kullanılırlar. Son yıllarda, sıvı kristal tekniklerinde uygulamaları için Schiff bazları üzerinde birçok çalışma yapılmıştır. Schiff bazları metallerle kompleks oluşturma yeteneğine sahip olduğundan, metal miktarlarının belirlenmesinde kullanımları da giderek yaygınlaşmaktadır (Mülazımoğlu, 2009).



Şekil 1.4 Metal kompleksinin tipik oluşum mekanizması

Schiff bazlarının çoğu elektro-çekici ligandlardır ve stereoelektronik yapıdaki değişikliklerden dolayı geçiş metalleriyle iyi koordine olurlar (Boulechar ve ark., 2023; Clarke ve ark., 2014). Aynı zamanda Schiff bazları, farklı geometriler ve oksidasyon durumlarındaki belirli metal iyonlarının koordinasyonu için uygun çok fonksiyonlu ligandlar olarak da kullanılabilirler. Hem d-blok metaller hem de lantanitler, Schiff bazları ile kompleksler oluşturabilir. Bunların arasında, demir sülfonamid bazlı ligand kompleksleri, çeşitli biyolojik niteliklerinden dolayı tıp ve biyokimyada büyük ilgi görmektedir (Dhar ve ark., 1982; Hameed ve ark., 2017). Ligand bazlı metal kompleksleri, yeni ilaçlar ve biyolojik aktivite dahil olmak üzere çeşitli amaçlar için incelenmiştir.

1.3. Schiff Bazı ve Metal Komplekslerinin Kimyası

Geçiş metalleri yüksek erime ve kaynama noktalarına sahiptir. Periyodik tabloda soldan sağa doğru gidildikçe yörüngeler daha fazla dolar. Zayıf bağlı d elektronları, geçiş elementlerinin yüksek iletkenliği ve esnekliğindeki önemli etkenlerdir. Bu metaller ayrıca çeşitli pozitif yüklü veya oksitlenmiş durumları vurgulayan düşük iyonlaşma enerjilerine sahiptir. Pozitif oksidasyon durumları, geçiş metallerinin oluşturabileceği birçok iyonik ve kısmen iyonik bileşiği kolaylaştırır. Pek çok bileşik, kompleks oluşumu sırasında d orbitallerini iki enerji alt kabuğuna bölerek belirli ışık frekanslarını barındırabilir. Sonuç olarak, kompleksler parlak renkli bileşikler ve çözeltiler oluşturur. Genel olarak, kompleksleşme reaksiyonları bazı bileşiklerin nispeten düşük olan çözünürlüklerini artırır (Bacchi ve ark., 2009). "Ön sıra" geçiş metalleri olarak da bilinen 4. geçiş metallerinin bazı fiziksel özellikleri Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1 Periyodik tablodaki geçiş metallerinin özellikleri

Element	Sembol	Atom Numarası	Temel durum Elektron Konfigürasyonu	Oksidasyon Durumları
Skandiyum	Sc	21	$3d^1 4s^2$	1,2,3
Titanyum	Ti	22	$3d^2 4s^2$	1,2,3,4
Vanadyum	V	23	$3d^3 4s^2$	1,2,3,4,5
Krom	Cr	24	$3d^5 4s^1$	1,2,3,4,5,6
Manganez	Mn	25	$3d^5 4s^2$	1,2,3,4,5,6,7
Demir	Fe	26	$3d^6 4s^2$	1,2,3,4,5,6
Kobalt	Co	27	$3d^7 4s^2$	1,2,3,4,5
Nikel	Ni	28	$3d^8 4s^2$	1,2,3,4
Bakır	Cu	29	$3d^{10} 4s^1$	1,2,3
Çinko	Zn	30	$3d^{10} 4s^2$	1,2

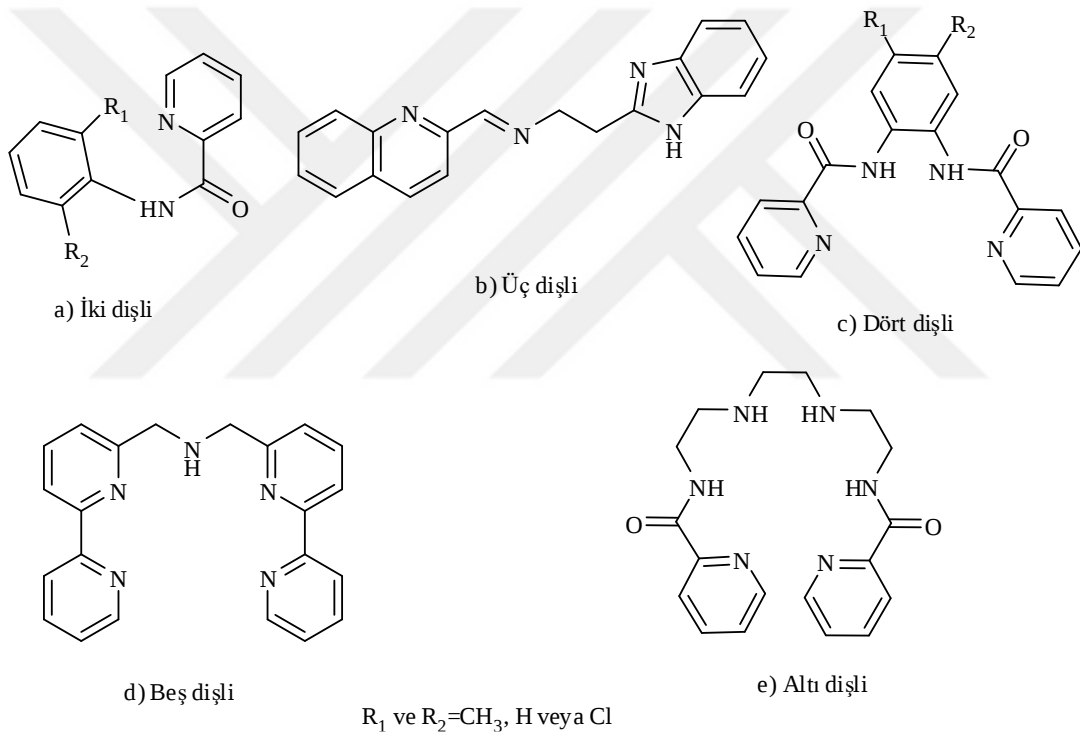
Geçiş metallerine dayalı olarak sentezlenen Schiff bazı metal kompleksleri, geometrik konfigürasyonlar, redoks durumları, çoklu koordinasyon biçimleri ve önemli kompleksleşme olasılıkları gibi benzersiz özellikleri ve karakteristikleri nedeniyle yoğun bir ilgi çekmiş ve çok fazla araştırılmıştır (Boulechfar ve ark., 2023). Metal komplekslerinin hem temel organik bileşikler hem de geometrik özellikleri, istenen nihai bileşiklerin işlevselliğine katkıda bulunurlar. Geçiş metalleri elektron bakımından zengin olmaları ve kolayca elektron vermelerinden dolayı genellikle metal bazlı bileşiklerde bulunurlar. Bununla birlikte, mekanizma, merkezi metal iyonuna bir elektron çifti vermesi için bir Schiff bazı gerektirir, bu da daha fazla bağ oluşumu ile sonuçlanabilir (Kumar ve ark., 2009).

Geçiş metal kompleksleri çeşitli organik dönüşümlerin katalize edilmesinde önemli bir rol oynamış ve büyük ilgi çekmiştir. Bu dönüşümler arasında özellikle C-C eşleşme reaksiyonlarının kullanıldığı, çeşitli tipte farmasötiklerin, tarım kimyasallarının ve doğal ürünlerin vb. sentezinde ara ürünler olarak kapsamlı bir şekilde incelenmiştir (Agrahari ve ark., 2017).

Bir koordinasyon bileşiğinin her bir molekülü veya iyonu, bir dizi ligand içerir ve herhangi bir maddede, ligandların hepsi aynı veya farklı olabilir. Ligandların metal atomuna bağlanması sadece bir atomla olabileceği gibi birkaç atomla da olabilir. Yalnızca bir atom söz konusu olduğunda, ligandın tek dişli olduğu söylenir; ikisi söz

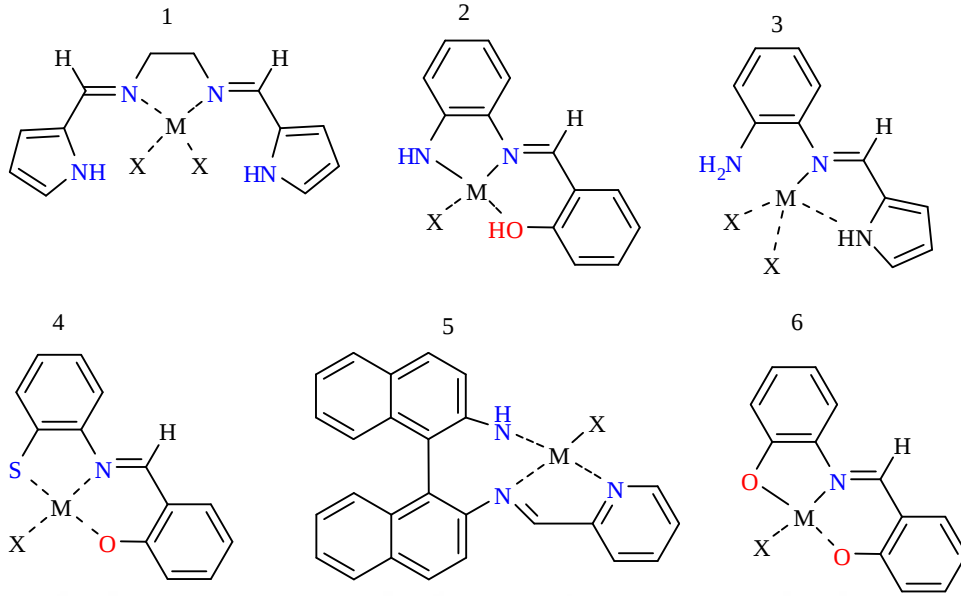
konusu olduğunda, çift dişlidir. Genel olarak, birden fazla bağ kullanan ligandların çok dişli olduğu söylenir. Polidentat bir ligand metal atomuna birden fazla yerde bağlandığından, ortaya çıkan kompleksin siklik olduğu, yani bir atom halkası içerdiği söylenir. Polidentat ligandlar içeren koordinasyon bileşiklerine şelatlar (Yunanca şele, "pençe") denir ve bunların oluşumuna şelasyon denir. Şelatlar özellikle kararlı ve kullanışlı yapılardır (Şekil 1.5).

Schiff bazı ligandları hidroksil grubu (-OH), amin (-NH₂) veya tiyol (-SH) gibi fonksiyonel grupları bulundurdıklarında bir, iki ve üç dişli bileşikler gibi davranırlar. Tetradentat Schiff bazıları, metal iyonlarını şelatlama yeteneklerinden dolayı kompleksleşme için en çok çalışılan bileşiklerdir (Boulechfar ve ark., 2023; Camp ve ark., 2015).



Şekil 1.5 Schiff bazlarının sınıflandırılması

O ve S gibi diğer donör atomlar genellikle Schiff bazıları merkezlerinde N donör atomları ile birlikte bulunurlar ve bunların geçiş metali iyonlarıyla çeşitli koordinasyon modu ile kararlı metal kompleksleri oluşturmalarına olanak tanırırlar (Boulechfar ve ark., 2023; Gasser ve ark., 2012). Bu da, Schiff bazı kompleksine dayalı çoklu koordinasyon konfigürasyonları içeren, farklı koordinasyon yetenekleri ortaya koymaktadır (Şekil 1.6).



M= Geçiş metali X = Halojenürler, asetat

Şekil 1.6 İki ve üç dişli Schiff bazları düşük oksidasyon durumlarında koordinasyonları

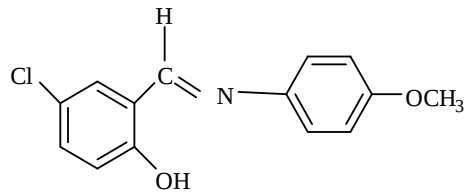
1.4. Schiff Bazı Komplekslerinin Sınıflandırılması

Schiff bazları donör atomlarına göre çeşitli sınıflara ayrılır.

1.4.1. ONO donör atomları içeren Schiff bazları

Azot veya diğer donör atomları içeren Schiff bazı kimyasına büyük bir ilgi vardır. Schiff bazı metal kompleksleri koordinasyon kimyasının gelişiminde önemli bir rol oynar. Schiff bazları, metal iyonları ile potansiyel olarak kararlı kompleksler oluşturur.

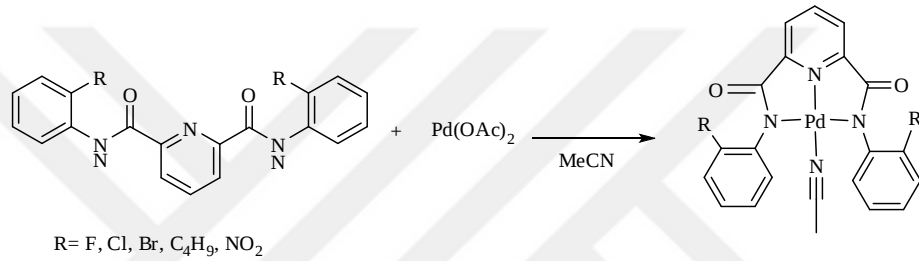
ONO yapısı, fenolik ve karbonil oksijen atomları ve imin azot atomu aracılığıyla bir metal atomunu bağlayan üç dişli ligand olarak metal atomlarına koordine olurlar (Taha, 2020). ONO tipi 5-klorosalisiliden-*p*-anisidin (Şekil 1.7), bir *p*-anisidin çözeltisinin etanol içindeki bir 5-klorosalisiliden çözeltisi ile 2-3 saat reflaks edilmesi ile oluşturulur (Durmuş, 2001).



Şekil 1.7 5-klorosalisiliden-*p*-anisidin

1.4.2. NN veya NNN donör atomları içeren Schiff bazları

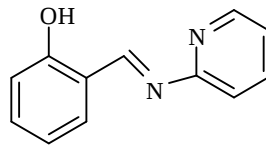
NN yapısı, piridin ve imin azot atomları aracılığıyla bir metal atomuna bağlanan iki dişli ligand gibi davranır. NN-bis(asetofenon) etilendiaminin kırmızı kristalleri, etilendiamin ve asetofenonun kondenzasyon reaksiyonuyla elde edilebilir (Dholakiya ve Patel, 2004; Taha, 2020). NNN kısaç tipi ligandına dayanan paladyum(II) kompleksleri, kararlılık ve reaktivite arasındaki olumlu dengeleri ve C-C bağ oluşumu reaksiyonlarındaki yüksek katalitik aktiviteleri nedeniyle çok dikkat çekici hale gelmiştir (Şekil 1.8). Ayrıca, bu komplekslerin birçoğu havaya ve neme karşı karardır, bu da onların taşınmasını ve depolanmasını kolaylaştırır, uzun ömürlü katalizörler ve geniş kapsamlı reaksiyonlar sağlar (Keskin ve Arslan, 2023).



Şekil 1.8 NN veya NNN türü kısaç ligandlar

1.4.3. ONN donör atomları içeren Schiff bazları

Salisiliden-*o*-aminopiridin, ONN donör atomları içeren bir Schiff bazı örneğidir (Şekil 1.9) (Kurzak ve Kuzniarska-Biernacka, 1997).



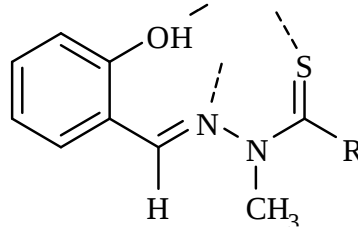
Şekil 1.9 Salisiliden-*o*-aminopiridin

1.4.4. ONS donör atomları içeren Schiff bazları

Salisiliden-2-aminotiyofenol, etanol sübstitüye salisilaldehit ve 2-aminotiyofenol arasındaki reaksiyonla üretilir (Şekil 1.10). Bu bileşikler, fenolik ve azometin gruplarının yanı sıra tiyol grupları veya kükürt atomlarını içerir (Soliman ve Linert, 2007).

ONS donör ligandları çok yönlü özelliklerinden dolayı birçok araştırmacı tarafından çoğu birinci (Co, Ni, Cu ve Zn), ikinci (Pd ve Ru) ve üçüncü (Pt) sıra geçiş metallerini kullanarak metal kompleksleri hazırlamak için Schiff bazlarını kullanmışlardır. Son birkaç yılda, ONS donör ligandları ile Schiff bazı kompleksleri,

hem homojen hem de heterojen katalizde önemli sayıda raporla sonuçlanan çeşitli kimyasal reaksiyonlarda katalitik işlemlerde kullanılmıştır (Hossain ve ark., 2022).



Şekil 1.10 ONS donör ligand yapısı

ONS donörlerini içeren Schiff bazları, güçlü antifungal, antibakteriyel ve antikanser etkilere sahip oldukları için özellikle önemlidir (Saxena ve ark., 1981).

1.5. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Katalitik Uygulamaları

Gelişen teknoloji ile birlikte kimya endüstrisinin en önemli yapı taşı haline gelen katalizörler, üretimde verimliliği artırmak, çevre dostu ve ekonomik modeller sunmak ve oluşan atıkları minimize etmek için çok farklı uygulamalarda ve değişik alanlarda kullanılmaktadırlar. Katalizörler; yüksek seçicilik ve verimlilik, yeşil kimya ilkeleri göz önünde bulundurarak, ham maddenin azaltması ve hedef molekülün yüksek saflıkta elde edilmesini sağlayarak sentez alanında ihtiyaç olan ham madde ve enerji gereksinimlerini azaltmaktadırlar. Bir katalizörün kullanışlı ve etkili olması aktivite, seçicilik ve kullanım süresi yönünden yeterli olabilmesine bağlıdır. Katalizörler; endüstriyel araştırmalarda, metot seçiminde, sisteminin dizaynı ve işletiminde önemli bir yere sahiptirler. Kimya sanayisinin başarısı önemli derecede katalizör teknolojisine dayanmaktadır. Sanayi sektöründe aktivite gösterdikleri için genellikle Schiff bazları tercih edilmektedir.

Yüksek katalitik aktiviteye sahip metal iyonlarının bir dizi Schiff bazı kompleksleri, verimi ve ürün seçiciliğini arttırmada önemli bir rol oynarlar. Organik sentezde, Schiff bazı ligandlarının uygun sentez yolu ve termal kararlılığı, metal kompleksleri olarak katalizdeki olası uygulamalarına önemli ölçüde katkıda bulunmuştur (Al Zoubi ve Ko, 2017; Uğur, 2018).

Paladyum komplekslerinin, çok çeşitli borik asit türevlerinin diğer geçiş metal katalizli reaksiyonlara göre birçok avantajı vardır. Kullanım kolaylığı, bor kalıntılarının kolayca uzaklaştırılması ve fonksiyonel gruplara karşı yüksek direnç, yalnızca akademik araştırmalarda değil, aynı zamanda endüstriyel bilim camiasının da ilgisini çekmiştir. Bu alanda önemli ilerlemeler kaydedilmesine rağmen yeni, üretimi kolay,

ucuz ve seçicidirler. Bu nedenle, kararlı ligandlar ve verimli katalizör sistemleri elde etmek için alternatif protokollere sürekli bir ihtiyaç vardır ve bu alandaki araştırmalar devam etmektedir. İki metal merkez bağlandığında, bu kompleksler, katalitik reaksiyonların geçiş durumunda iki metalin etkileşimi nedeniyle karşılık gelen mononükleer komplekslerden daha verimli veya farklı kemoseçicilik, bölge veya stereoseçicilik ile katalize etme yeteneği gösterir. Bu nedenlerle, uygun iki çekirdekli moleküler yapılara sahip ucuz yöntemler aranmakta ve imin bazlı ligandlar tercih edilmektedir. İmin bağının hidrolize karşı kararlılığı, aril halkasıyla konjugasyonu nedeniyle önemli ölçüde artar (Nandhini ve ark., 2019).

Çok sayıda Schiff bazı ve bunların Ru(II) kompleksleri, homojen ve heterojen kataliz aktivitesinde etkili katalizörler oldukları için kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Ayrıca, katalitik aktivitenin oksijen-azot donör atomları ile Schiff bazı ligandları içeren yarı sandviç rutenyum kompleksleri, hidrojenasyon reaksiyonlarında önemli bir rol oynamaktadır. Rutenyum kompleksleri, arilazo ligandları, açıl tiyoüre ligandı, NHC ligandları, Schiff bazı ligandları, N-donör ligandları, fenolat-oksazolin ligandı ve fosfin içeren çeşitli ligandlarda olmak üzere geniş bir yelpazede kullanılmış ve katalitik aktiviteleri incelenmiştir (Buldurun ve Özdemir, 2019).

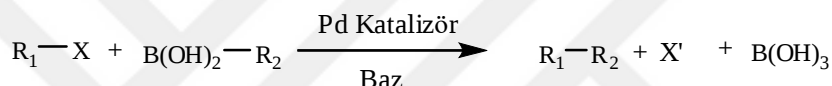
1.5.1. Suzuki-Miyaura C-C eşleşme reaksiyonu

Biariller oluşturmak için aril halojenürlerin aril boronik asitlerle oksidatif katılma reaksiyonu sonucu paladyum katalizli Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonu meydana gelir (Şekil 1.11). Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonu organik sentezde olağanüstü güçlü bir araç haline gelmiştir. Bu eşleşme reaksiyonunun başarılı uygulamaları için hayati önem taşıyan iki önemli faktörün olduğu kabul edilir. Bunlar: (i) karmaşık ilaç moleküllerinin toplam sentezinde çok çeşitli substratlar ve birçok fonksiyonel grup ile ılımlı reaksiyon koşulları altındaki reaksiyonların uygunluğu ve (ii) reaksiyonlar için gerekli kararlı ve sürdürülebilir boronik asit başlangıç malzemelerinin kolay bulunabilirliğidir.

Suzuki-Miyaura C-C eşleşme reaksiyonu için etkili katalizörler olarak çeşitli ligandlar içeren paladyum kompleksleri üzerine birçok çalışma mevcuttur. Literatürdeki çok sayıda yayının mevcudiyeti, Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonunun son yıllarda organik sentezdeki etkisini açıkça göstermektedir (Nagalakshmi ve ark., 2020).

Pd(II), zengin kimyası ile yumuşak bir metal (B sınıfı) olarak kabul edilir. Paladyum kimyası, karbon-karbon bağı oluşumu yoluyla Suzuki-Miyaura, Mizoroki-

Heck, Sonogashira, Corriu-Kumada, Stille, Tsuji-Trost, Ullmann ve Hiyama gibi çeşitli eşleşme reaksiyonları aracılığıyla kapsamlı uygulama bulmuştur. Bu homojen katalitik yöntemler, bu tür katalizörlerin yüksek aktivitesi ve seçiciliği nedeniyle, çeşitli eşleşme reaksiyonları için kimyagerlerin ilk tercihi olmuştur. Fosfinlerin mevcudiyetinin donör kapasiteleri nedeniyle faydalı olduğu bulunmuştur, ancak doğal toksisite, hava hassasiyeti, yüksek maliyet, sentetik zorluklar ve kullanım kısıtlamaları gibi bazı dezavantajları vardır. Bu nedenle, azot bazlı ligandlar genellikle fosfin muadillerinden daha üstün kabul edilir çünkü bunlar havada kararlı, ekonomik ve kullanımı daha kolaydır. Bu bağlamda, Pd Schiff bazı kompleksleri, Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonlarında kayda değer bir aktivite göstererek onları fosfin analoglarına etkili bir alternatif haline getirmiştir. Son zamanlarda bu tür ligandların ve bunların paladyum komplekslerinin geliştirilmesine olan ilgi artmıştır (Thirunavukkarasu ve ark, 2023; Buldurun ve Özdemir, 2019).



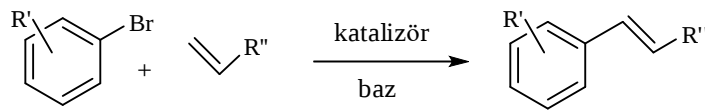
Şekil 1.11 Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimesi

Schiff bazı Pd(II) kompleksleri, başta kataliz olmak üzere birçok hastalıkların tedavisinde biyolojik potansiyelleri açısından kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Günümüzde Pd(II) katalizörleri, mükemmel katalitik aktiviteleri ve seçicilikleri nedeniyle alkenlerin ve alkinlerin hidrojenasyonu için büyük ilgi görmektedir. Pd(II) katalizörleri kullanılarak alkenlerin ve alkinlerin homojen hidrojenlenmesi üzerine çok araştırma yapılmıştır. Donör paladyum katalizörleri, alkenlerin ve alkinlerin homojen hidrojenasyon reaksiyonlarında başarılı bir şekilde kullanılmasına rağmen, bu sistemler stabilite, nem ve havaya karşı hassasiyeti nedeniyle istenen verimi sağlamamıştır. Bu nedenle, azot donörleri olan Pd(II) katalizörleri, fosfin donörleri olan Pd(II) komplekslerine kıyasla daha iyi stabilite ve sentez kolaylıkları nedeniyle geçerli alternatifler olarak göze çarpmaktadır (Tshabalala ve ark., 2018).

1.5.2. Mizoroki-Heck C-C eşleşme reaksiyonu

Heck reaksiyonu (Mizoroki-Heck reaksiyonu olarak da adlandırılır), doymamış bir halojenürün (veya triflatın) bir alken ile bir bazın, paladyum katalizörü varlığında sübstütiye vinilbenzen oluşturmak üzere kullanılan önemli C-C eşleşme reaksiyonudur (Oberholzer ve Frech, 2014) (Şekil 1.12). Organik dönüşümlerde amino, hidroksil,

aldehit, keton, karboksil, ester, siyano veya korumasız nitro grupları gibi çeşitli fonksiyonel grupları transfer etme yeteneğine sahiptirler.



Şekil 1.12 Mizoroki-Heck eşleşme tepkimesi

Reaksiyon ayrıca olefinik hidrojenin önemli bir sentetik arıl grubu ile yer değiştirmesinden de etkilenir. Son yirmi yılda alkolün metal katalizli aktivasyon, amidasyon, esterleşme, aminasyon, hidroaminasyon ve hidroasilasyon reaksiyonlarındaki gelişmeler, metal katalizli C-C bağı oluşumunu kapsamlı bir araştırma alanı haline gelmiştir. Karbon-karbon bağları üreten paladyum katalizli organik dönüşümler, sentetik organik kimyada aktif bileşikler olarak birçok alanda kullanılmaktadır. Özellikle Mizoroki Heck reaksiyonunun hem inorganik kimya sentezinde hem de farmasötik ve zirai kimya endüstrisindeki sentezlerde incelenmesi ürünlerin kombinasyonu, antibiyotikler, moleküler teller, sıvı kristaller ve biyoaktif bileşiklerdeki diğer birçok uygulamada geniş kullanım alanı bulduğu gösterilmiştir (Mutmuhari ve ark., 2015).

1.6. Ketonların katalitik Transfer Hidrojenasyon reaksiyonları

Transfer Hidrojenasyon (TH) yöntemi, ketonları ilgili alkollere indirmek için yaygın olarak kullanılır. Ketonların TH'sı, 1920'de Merwein-Pondorff-Werle tarafından 2-propanol'den bir ketona hidrojen transferine izin veren stokiyometrik alüminyum izopropoksit kullanılarak gerçekleştirilen indirgemeye dayanır (Wang ve ark., 2015; Stefane ve Pozgan, 2016).

Ketonların katalitik TH reaksiyonları, farmasötik olarak önemli bileşiklerin, kimya endüstrisi ve ara ürünler için önemli olan ilaçların sentezinde, pestisitlerin, koku ve aroma bileşiklerinin sentezinde ve kiral bileşikler dahil birçok alkol bileşiklerinin elde edilmesinde önemli rol oynar (Pandiarajan ve Ramesh, 2013).

Ketonların transfer TH reaksiyonlarında özellikle yarı-sandviç rutenyum(II) kompleksleri kullanılmış ve verimi oldukça yüksek bulunmuştur. Ayrıca, yarı-sandviç rutenyum(II) kompleksleri, yalnızca katalizör olarak değil, aynı zamanda biyoorganometalik kimya dahil olmak üzere çeşitli alanlarda da farklı özellikler göstermiştir (Carrión ve ark., 2009; Raja ve ark., 2010).

Rutenyum katalizörlerinin kullanıldığı TH çalışmalarından kaynaklanan araştırma yayınlarının sayısı her geçen gün daha da artmaktadır. Metal olarak kullanılan osmiyum ve rodyum metallerinin fiyatlarının artması bu alandaki çalışmaların azalmasına neden olmuştur. Sonuç olarak, daha az maliyetli ve aktif rutenyum metalinin kullanımı artmıştır (Morris, 2008).

Son yıllarda araştırmacıların amacı, ketonların alkollere TH indirgemesi için en iyi Ru-katalizörü tasarlamak olmuştur. Çünkü azot, fosfor, karbon, oksijen verici ligandları taşıyan rutenyum kompleksleri, katalitik hidrojenasyon ve diğer yöntemlere göre daha güvenli ve kolay bir işlem olarak tercih edilmektedir (Carrión ve ark., 2009).

Rutenyum kompleksleri, yüksek etkinlikleri ve ucuz maliyetlerinden dolayı, hidrojen transfer reaksiyonları için rodyum ve iridyum yerine seçilmiştir. Çeşitli rutenyum kompleksleri arasında, köklü metal kompleksleri ailesine ait olan aren-rutenyum kompleksleri, organometalik kimyanın gelişmesinde önemli bir rol oynamıştır. Rutenyum(II) yarı-sandviç kompleksleri, esas olarak ketonların TH reaksiyonlarında kullanılmış ve verimlerinin nispeten yüksek olduğu bulunmuştur. Üstelik sandviğin ortasında bulunan rutenyum(II) kompleksi, yarı-sandviç rutenyum kompleksi olarak tanımlanır, sadece katalizör olarak değil, biyoorganometalik kimyada da değişik önemli aktiviteler çeşitli özellikler göstermiştir (Carrión ve ark., 2009; Bacchi ve ark., 2009).

1.7. Schiff Bazlarında Transfer Hidrojenasyon (TH) Tepkimesinin Önemi

Schiff bazı metal kompleksleri, çeşitli organik dönüşümlerde katalizör olarak olağanüstü aktivite göstermiş çok sayıda çalışmaya öncülük etmişlerdir. Hiç şüphesiz organik bileşiklerin hidrojenasyonu, organik kimyadaki en temel kimyasal işlemlerden biridir. Çoklu bağların indirgenmesi geleneksel olarak hidrojen gazı kullanılarak elde edilebilir; ancak bir alternatif olarakta, transfer hidrojenasyonu (TH) olarak adlandırılan bir hidrojen donörü olarak organik bir bileşiğin kullanılmasıdır. Hidrojenasyonun önemi, hidrojen ürünlerin geniş alanlarda potansiyel uygulamalarından kaynaklanmaktadır (Wei ve ark., 2015).

Yarı-sandviç rutenyum(II) aren kompleksleri, kataliz, tıbbi ve supramoleküler kimyada potansiyel uygulamaları olan yeni bileşiklerin tasarımı ve sentezi için çok yönlü bir platform sunarlar. Esas olarak, yarı sandviç rutenyum(II) Schiff bazı kompleksleri, değerli organik bileşiklerin sentezi için yüksek verimli geçiş metal

homojen katalizörleri olarak kullanılır. Metal kompleksleri katalizli dönüşümler alanında, iki dişli O, N donör bazlı ligandlar, farklı oksidasyon durumlarında birkaç metal ile kompleks oluşturma yeteneklerinden dolayı önemli bir rol oynarlar. Schiff bazı bileşikleri, rutenyum kompleksinin sterik ve elektronik özelliklerini kolayca değiştirilebilen kullanışlı şelatlayıcı ligandlardır. Yarı-sandviç rutenyum komplekslerinin Schiff bazı ligandlarla reaktivitesini keşfetmek çok sayıda araştırmacının dikkatini çekmiştir. Bu rutenyum kompleksleri, çeşitli organik reaksiyonlarda katalitik aktivitelerinden dolayı büyük ilgi uyandırmıştır (Ramesh ve Venkatachalam, 2019).

Fosfin içeren ligandların metal veya metal komplekslerinin varlığında N_2H_4 , $NaBH_4$, $LiAlH_4$ ve hidrojen gazı gibi en yaygın indirgeyici ajanlar etkilidir, ancak bunların çoğu oldukça pahalıdır, spesifiktir, havaya ve neme duyarlıdır, geri dönüştürülemez, toksiktir, dolayısıyla endüstriyel seviyedeki uygulamalarda verimli değildir. TH çevre dostu, uygun maliyetli ve sürdürülebilir, fosfin içermeyen metal ve kompleksler uygun bir yöntem olduğundan, ne tehlikeli yüksek basınçlı hidrojen gazı ne de karmaşık bir deney düzeneği gerektirmez (Muniyapan ve ark., 2023).

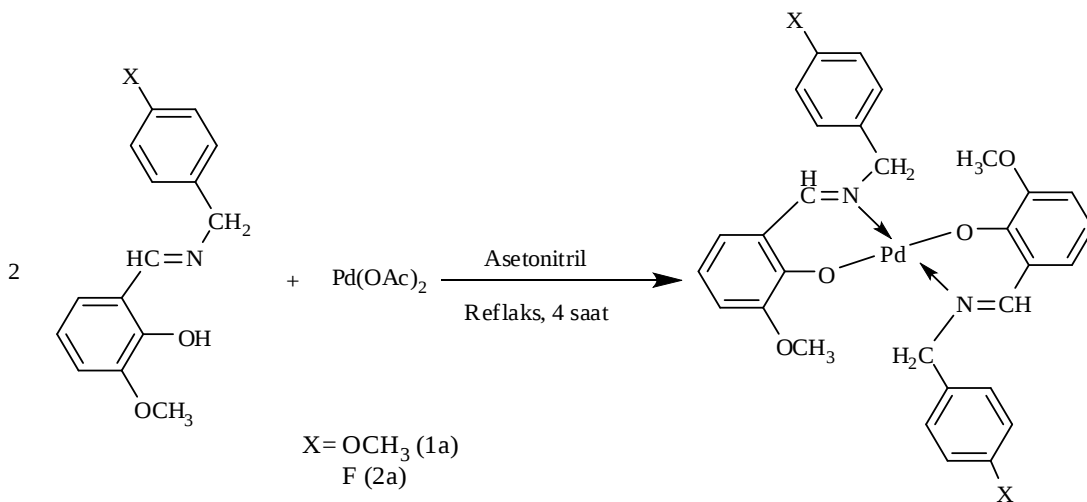
Birçok araştırma, Schiff bazı ligandlarının elektronik etkisine kıyasla Schiff bazının sterik kütesinin katalitik performans üzerinde daha büyük bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca 2-propanol, TH reaksiyonlarında ucuz ve çevre dostu olması, yüksek seçiciliğe sahip olması, kolay ulaşılabilirliği, reaksiyon sonunda ortamdan kolayca uzaklaştırılabilmesi nedeniyle hem hidrojen kaynağı hem de çözücü olarak çoğunlukla tercih edilmektedir (Moya, 2017).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Rosnizam ve ark., (2022) yaptıkları bu çalışmada, iki N, O-iki dişli ligand (1, 2) ve bunların Pd(II) komplekslerini (1a, 2a) sentezlemişlerdir (Şekil 2.1). Bu bileşiklerin yapılarını elementel analiz, IR, ^1H ve ^{13}C NMR, manyetik moment ve UV-Vis spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir. Tek kristal X-ışını kırınımı, 1a'nın P2(1)/c uzay grubunda monoklinik bir sistem olarak kristallendiğini ispatlayarak; burada iki ligand 1 parçası, bir bis-bidentat içinde imin N ve fenolik O donör atomları aracılığıyla bir paladyum(II) merkezine koordine olduğu ve kare düzlem bir geometriye sahip olduklarını bulmuşlardır. 1a ve 2a komplekslerinin katalitik etkinliği, iyodobenzen ve metil akrilatın Mizoroki-Heck reaksiyonunda, iyodobenzen ve fenilboronik asidin Suzuki-Miyaura C-C reaksiyonunda incelenmiştir. Her iki katalizörün etkili olduğu bulunmuş, özellikle 1a'nın daha üstün bir performans gösterdiği iyi dönüşüm yüzdeleri ile sonuçlandığını bildirmişlerdir.

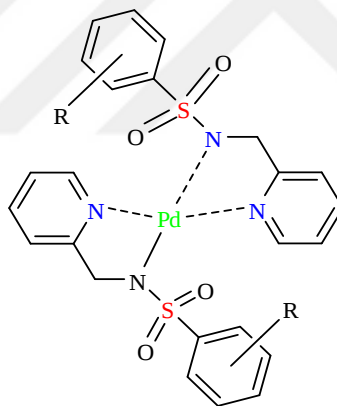
Çizelge 2.1 Suzuki-Miyaura reaksiyonunun Pd(II) kompleksinin optimizasyonu

	iyodobenzen		fenilboronik asit			Bifenil	
Giriş	Katalizör	Katalizör miktarı (mmol%)	Zaman (s)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Baz (%)	Ürün	Ton
1	1a	1.0	24	100	Et_3N	96	96
2	2a	1.0	24	100	Et_3N	36	36
3	1a	1.0	24	100	KF	95	95
4	2a	1.0	24	100	KF	93	93
5	1a	1.0	24	100	K_2CO_3	65	65
6	2a	1.0	24	100	K_2CO_3	62	62
7	1a	1.0	24	100	K_3PO_4	94	94
8	2a	1.0	24	100	K_3PO_4	98	98
9	1a	0.5	24	100	Et_3N	37	74
10	2a	0.5	24	100	Et_3N	23	46
11	1a	1.0	24	80	Et_3N	15	15
12	2a	1.0	24	80	Et_3N	7	7
13	1a	1.0	24	120	Et_3N	100	100
14	2a	1.0	24	120	Et_3N	100	100
15	-	-	24	100	Et_3N	-	-



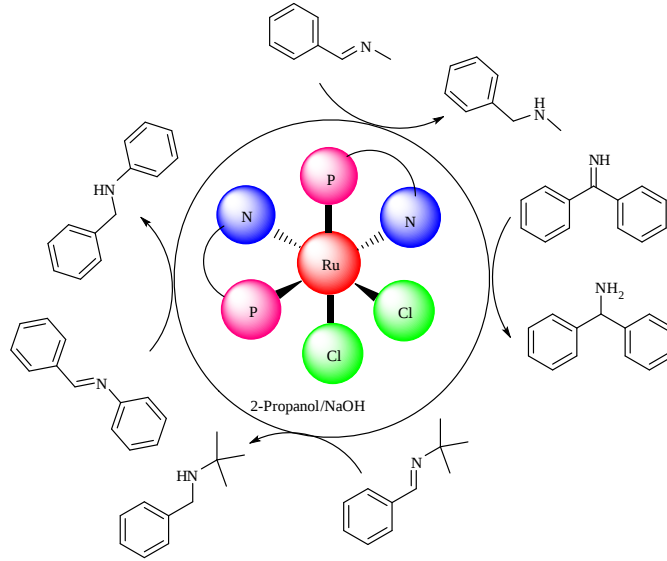
Şekil 2.1 Pd(II) kompleksinin genel reaksiyonu

Dayan ve ark., (2015) yaptıkları bu çalışmada, iki dişli piridil-sülfonamid ligandları içeren yeni Pd(II) komplekslerini hazırlamış ve sentezlenen bileşiklerin yapılarını çeşitli spektroskopik yöntemler kullanarak karakterize etmişlerdir. Sentezlenen Pd(II) komplekslerinin bu katalitik reaksiyonu için orta derecede verimli katalizörler olduğunu rapor etmişlerdir (Şekil 2.2).



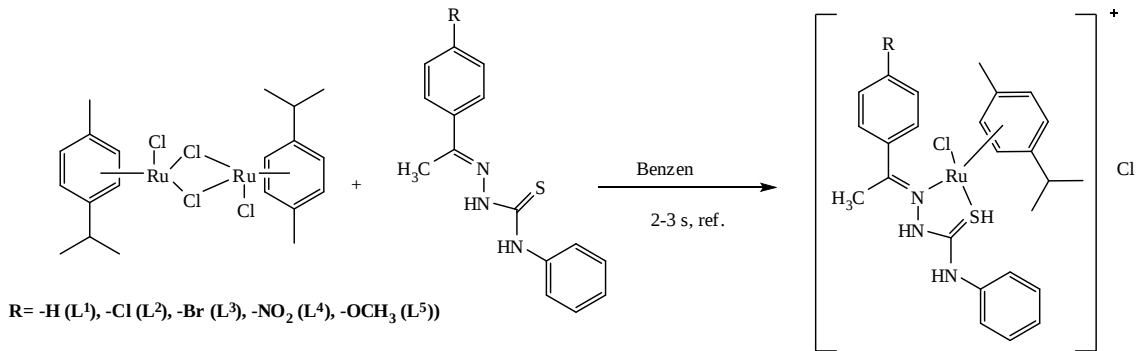
Şekil 2.2 İki dişli piridil-sülfonamid ligandları içeren yeni Pd(II) kompleksinin yapısı

Aranda ve ark., (2022) yaptıkları bu çalışmada, cis-Cl-cis-P cis-N-RuCl₂(PN)₂ genel formülüne sahip Ru(II) bileşiklerinin sentezini karakterizasyonunu (Şekil 2.3) ve bunların hidrojen kaynağı olarak 2-propanol kullanılarak hidrojen transfer reaksiyonu yoluyla asetofenon ve imin hidrojenasyonunun indirgenmesinde katalizör olarak kullandıklarını bildirmişlerdir. Sentezlenen tüm rutenyum kompleksleri için tek kristal kırınım analizi, geometrik yapısının metal çevresinde düzensiz oktahedral yapıda olduğunu göstermiştir. Kompleks RuL², imin hidrojenasyonunda yüksek dönüşüm elde ederken, kompleks (RuL³) asetofenon indirgemesinde yüksek dönüşüm gösterdiği görülmüştür. Ligandların elektronik, yapısal ve sterik özelliklerinin katalitik performansı etkileyebileceği bildirilmiştir.



Şekil 2.3 Ru(II) bileşiklerinin hidrojen transfer reaksiyonundaki mekanizması

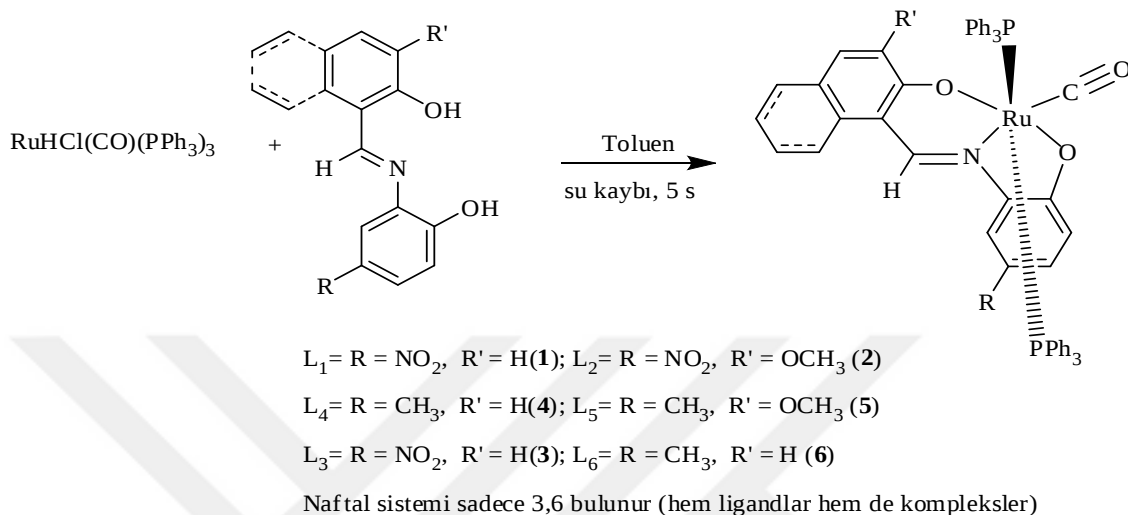
Raja ve ark., (2010) tiyosemikarbazon türevleri (L) ile $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})\text{Cl}_2]_2$ reaksiyonundan $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})\text{Cl}(\text{L})]\text{Cl}$ genel formülüne sahip bir dizi katyonik yarı-sandviç aren rutenyum(II) kompleksi sentezlemişlerdir (Şekil 2.4). Komplekslerin karakterizasyonunu analitik ve spektral (FT-IR, UV-Vis, ^1H -NMR) yöntemlerle gerçekleştirmiş ve tek kristal yapı analizi ile komplekslerin psödooktahedral geometriye sahip olduklarını bulmuşlardır. Ayrıca, RuL^2 kompleksinin katalitik aktivitesini, izopropanol/NaOH varlığında ketonların transfer hidrojenasyonunda araştırmışlardır. $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})\text{Cl}(\text{L}^2)]\text{Cl}$ kompleksinin optimum şartlarda ketonların transfer hidrojenasyonunu mükemmel şekilde (%99) katalize ettiğini bildirmişlerdir.



Şekil 2.4 Sentezlenen $\eta^6\text{-}p\text{-simen}$ Ru(II)feniltiyosemikarbazon kompleksleri

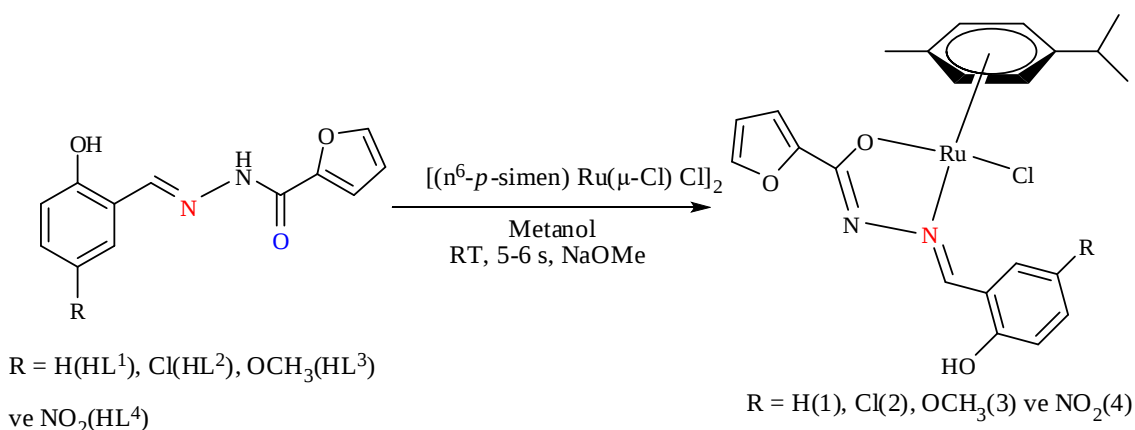
Muniyappan ve ark., (2023) yaptıkları bu çalışmada, kısaç tipi rutenyum(II) Schiff bazı komplekslerinin yeni bir serisini rutenyum öncüsünden sentezlemiş ve bu rutenyum komplekslerinin yapıları, elementel analiz ve FT-IR, UV-Vis ve NMR (^1H ve ^{31}P) spektroskopisi yöntemlerikullanılarak aydınlatılmıştır (Şekil 2.5). Komplekslerden $([\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{L}^5])$ kristal yapısı, komplekslerin kısaç tipi koordinasyon yapısını

ortaya çıkaran tek kristal X-ışını kristalografisi ile belirlenmiştir. Ayrıca, *i*-PrOH/KOH varlığında aromatik ketonların ikincil alkollere transfer hidrojenasyonu için (1-6) kompleksleri kullanılmıştır. Komplekslerin katalitik etkinliği, transfer hidrojenasyonda ketonların ilgili alkollere dönüşümünde orta ile yüksek oranlarda aktivite sergiledikleri bulunmuştur.



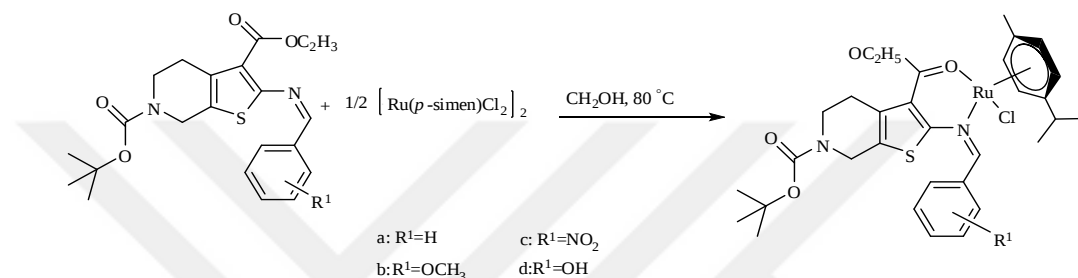
Şekil 2.5 Kısaç tipi rutenyum(II) komplekslerinin sentez tepkimesi

Rajasekaran ve ark., (2023) yaptıkları bu çalışmada, salisilaldehit temelli hidrazon ligandları (L^1 - L^4) içeren Ru(II)-aren kompleksleri (1-4) sentezleyerek karakterize etmişlerdir (Şekil 2.6). Kompleks 1'in moleküler yapısı, tek kristal X-ışını kristalografisi ile aydınlatılmıştır. Ligandların, O ve N atomları aracılığıyla Ru metal merkezine koordine olduğunu bildirmişlerdir. Tüm komplekslerin katalitik aktivitesi, asetofenonun benzil alkol ile α -alkilasyonunda test edilmiştir. Kompleks 1, optimize edilmiş koşullar altında %97'lik dönüşümle daha iyi aktivite göstermiştir. Daha sonra kompleks 1 kullanılarak, reaksiyonun kapsamı farklı aromatik ketonlara ve birincil alkollere genişletilmiştir.



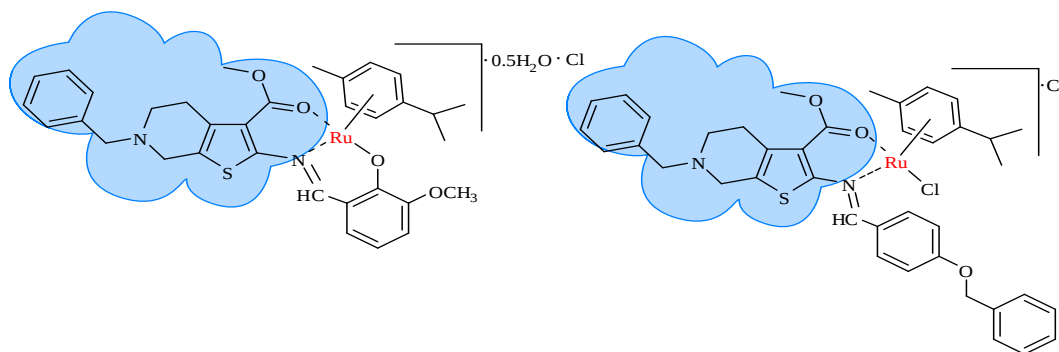
Şekil 2.6 Salisilaldehit içeren hidrazon ligandları (L^1 - L^4) Rutenyum(II) kompleksleri

Buldurun ve Özdemir, (2019) yaptıkları bu çalışmada, 6-tert-bütil 3-etil 2-amino-4,5-dihidrotieno[2,3-*c*]piridin-3,6(7H)-dikarboksilatın çeşitli sübstitüe benzaldehitlerle kondenzasyonu ile farklı Schiff bazı ligandlarını sentezlemişlerdir. Rutenyum(II) kompleksleri (a-d) (Şekil 2.7), Schiff bazının metanol içindeki $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ metal tuzu ile 70 °C de 4-5 saat tepkimeye sokulmasıyla elde edilmiştir. Asetofenon türevlerinin transfer hidrojenasyonları, piridin grubu bazlı Schiff bazları içeren bir dizi yeni Ru(II) kompleksi tarafından katalize edilmiştir. Her iki komplekste bulunan elektron çekici ve elektron salıcı katalitik aktiviteyi önemli derecede etkiledikleri bildirilmiştir.



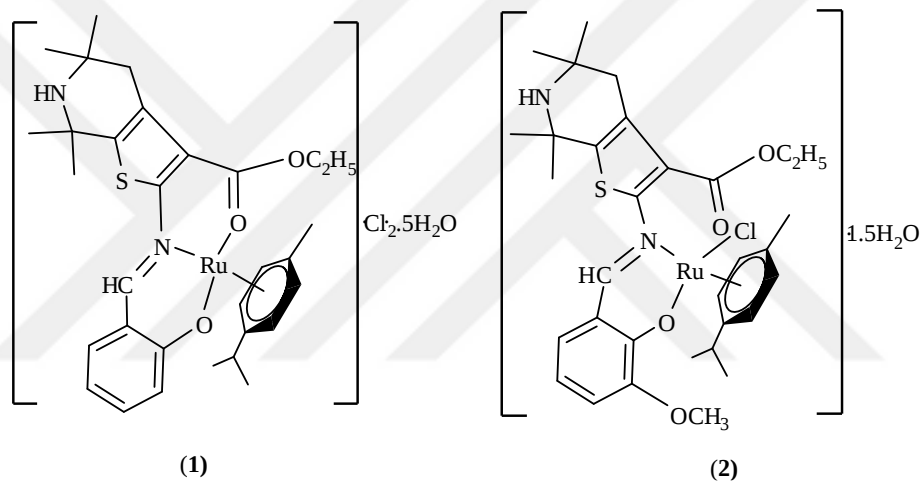
Şekil 2.7 Sentezlenen Schiff bazı-Rutenyum kompleksinin yapısı

Sarıdağ ve Buldurun, (2023) yaptıkları bu çalışmada, bir dizi ketonun transfer hidrojenasyonu (TH) ile Schiff bazı ligandları içeren rutenyum-*p*-simen-Schiff bazı komplekslerinin (KB-1, KB-2) sentezini bildirmişlerdir (Şekil 2.8). KB-1 ve KB-2 kompleksleri, ^1H ve ^{13}C -NMR, FT-IR, kütle, TGA, mikroanaliz ve UV-Vis spektroskopisi olmak üzere farklı spektroskopik tekniklerle karakterize edilmiştir. Çeşitli karakterizasyon verileri, Schiff bazı ligandlarının, karbonil grubunun O atomu, azometin N atomu ve deproton fenolik O atomları ile Ru metal iyonu (2:1) mol oranında $[\text{Ru}(p\text{-simen})\text{L}^1]\cdot\text{Cl}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{RuCl}(p\text{-simen})\text{L}^2]\cdot\text{Cl}$ genel formüllerine sahip olarak koordine edildiğini rapor etmişlerdir. KB-1 ve KB-2 komplekslerinin moleküler yapıları psödo-oktahedral geometri olarak bulunmuştur. Sonuçlar, KB-1 ve KB-2 komplekslerinin, ketonların TH'si için etkili katalizörler olduklarını ortaya koymuştur.



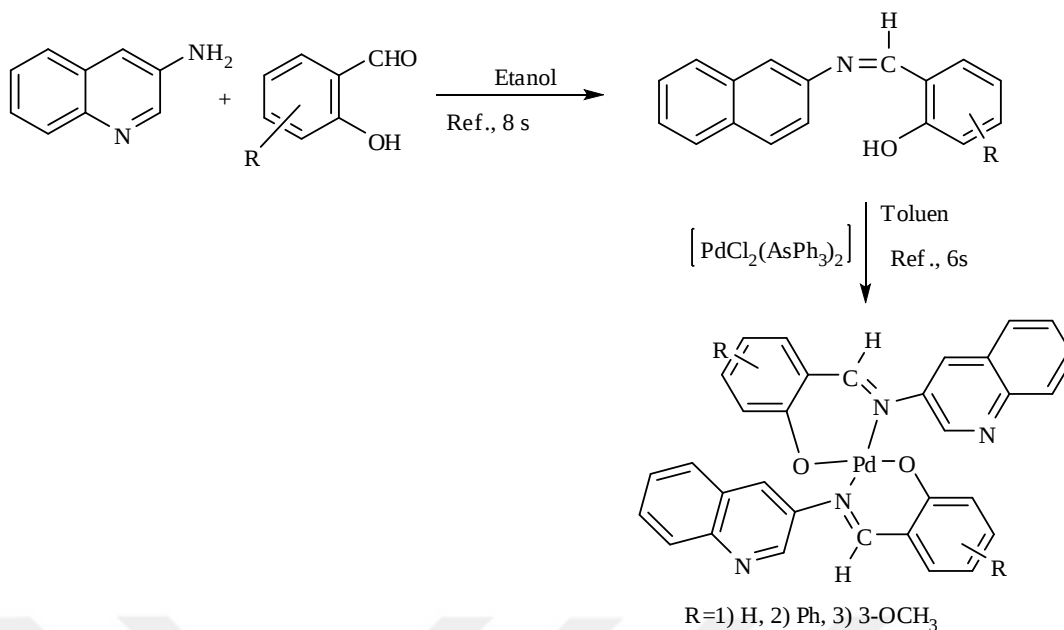
Şekil 2.8 KB-1 ve KB-2 Rutenyum *p*-simen komplekslerinin yapısı

Turan ve Akdeniz, (2022) yaptıkları bu çalışmada, iki yeni Schiff bazı ligandı ve bunlara karşılık gelen Ru^{II} komplekslerini $[\text{L}^1\text{Ru}(p\text{-simen})]\text{Cl}\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (1) ve $[\text{L}^2\text{RuCl}(p\text{-simen})]1.5\text{H}_2\text{O}$ (2) sentezlemişlerdir (Şekil 2.9). Schiff bazlarının ve $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-}p\text{-simen}$ komplekslerinin yapıları, mikroanaliz, manyetik duyarlılık, molar iletkenlik, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, FT-IR, UV-Vis, LC-MS ve termogravimetrik analiz teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Elde edilen $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-}p\text{-simen}$ kompleksleri için oktahedral yapılar önerilmiştir. Karakterizasyon işlemlerinden sonra elde edilen $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-}p\text{-simen}$ komplekslerinin katalitik aktiviteleri, transfer hidrojen reaksiyonlarında asetofenon türevleri kullanılarak incelenmiştir. Transfer hidrojen reaksiyonlarında bir substrat olarak 4-bromoasetofenon kullanıldığında, katalizör 1 ve 2, %93 ve %96 ile iyi katalitik aktivite gösterdiklerini rapor etmişlerdir.



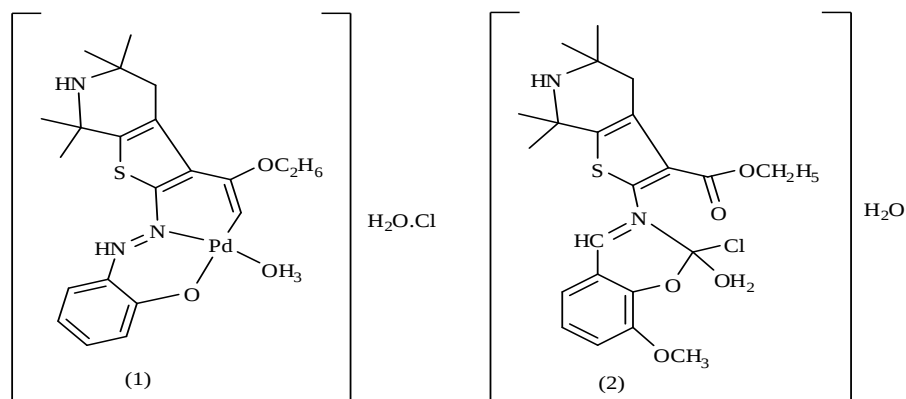
Şekil 2.9 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-}p\text{-simen}$ komplekslerinin katalitik aktiviteleri

Thirunavukkarasu ve ark., (2023) yaptıkları bu çalışmada, yeni stabil fosfin/arsin içermeyen Schiff bazı $\text{Pd}(\text{II})$ kompleksleri (1-3) serisi sentezlemiş (Şekil 2.10) ve çeşitli spektroskopik teknikler ve tek kristal X-ışını kristalografisi kullanarak araştırmışlardır. $\text{Pd}(\text{II})$ iyonunu merkez alan tüm komplekslerde bozulmuş kare-düzlemsel bir geometri gözlenmiştir. İzole edilmiş kompleksler (1-3), su/etanol ve su ortamında Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonları için katalizör olarak kullanılmış, bu da az miktarda katalizör yüklenmesiyle bile yüksek derecede ürün verimleri ile sonuçlanmıştır. Bu yöntem, bulaşıcı hastalıkların tedavisinde daha fazla kullanılabilecek yeni antimikrobiyal ilaçlar geliştirmek için daha da genişletilme potansiyeline sahip olduğu belirtilmiştir.



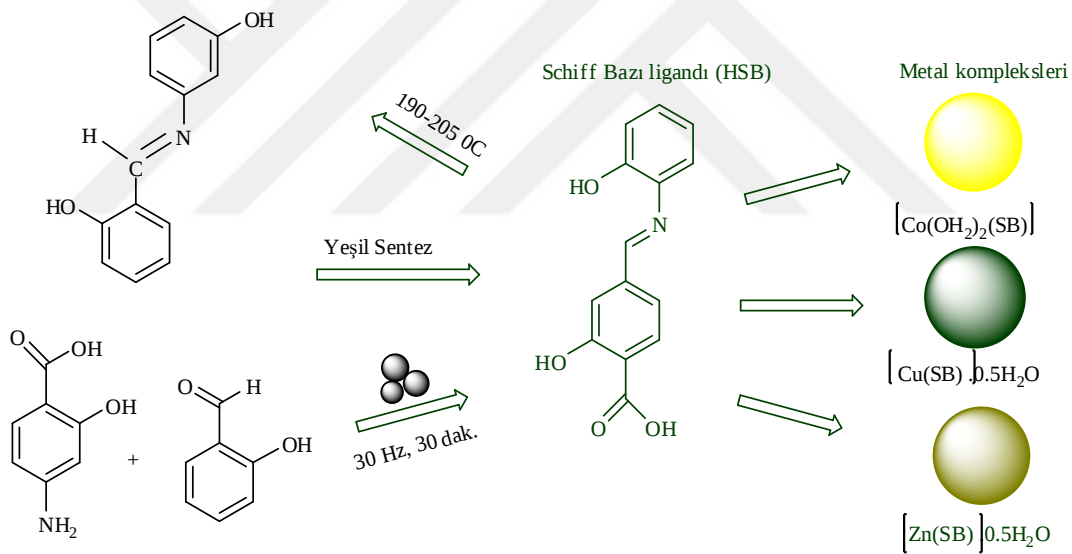
Şekil 2.10 Yeni kararlı fosfin/arsin içermeyen Schiff bazı Pd(II) kompleksleri

Akdeniz ve Turan, (2023) yaptıkları bu çalışmada, iki yeni schiff bazı Pd(II) kompleksinin, esas olarak modern organik sentezde karbon-karbon bağlarının oluşumu için güçlü ve çok yönlü araçlar olan Suzuki-Miyaura ve Mizoroki-Heck eşleşme tepkimelerindeki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir. İki yeni mononükleer Schiff bazı-Pd^{II} kompleksi (1, 2) sentezlenmiş (Şekil 2.11) ve FT-IR, UV-Vis, NMR (¹H ve ¹³C), ESI-MS, CHNS analizi, manyetik duyarlılık, molar iletkenlik, toz X-ışını kırınımı ve SEM-EDX ile karakterize etmişlerdir. Spektral ve manyetik ölçümlere bağlı olarak bu komplekslerin önerilen geometrik şekilleri rapor edilmiştir. Schiff bazı-Pd^{II} komplekslerinin (1,2) Suzuki-Miyaura ve Mizoroki-Heck çapraz eşleşme reaksiyonlarında çok iyi verim sağladığı görülmüştür. Sonuçlar, aril halojenürler üzerindeki elektron veren ve elektron çeken sübstitüentlerin, Pd^{II} kompleksleri 1 ve 2'nin varlığında mükemmel verimle bağlanma ürünleri üretebileceğini göstermiştir.



Şekil 2.11 İki yeni mononükleer Schiff bazı-Pd^{II} kompleksi (1, 2)

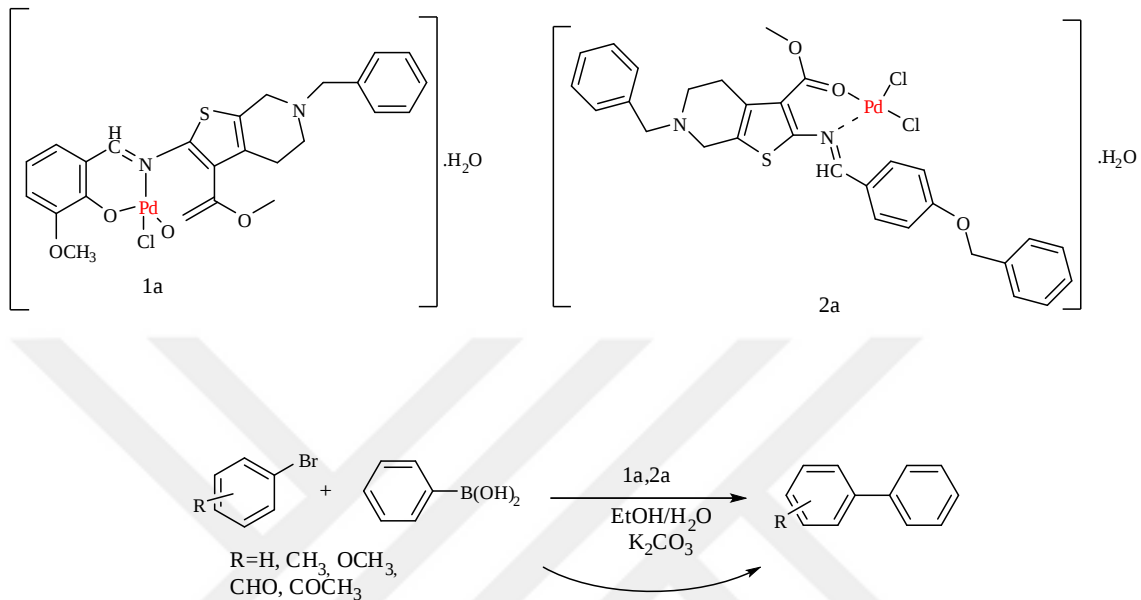
de Moura ve ark., (2022), Schiff bazı sentezinin çok yönlülüğüne ve birkaç potansiyel uygulamasına dayanan bu çalışmada, mekanokimyasal yöntemle 4-aminosalisilik asit ve salisilaldehitten türetilen bir Schiff bazının ve Co(II), Cu(II) ve Zn(II) Schiff bazının ve metal komplekslerinin yapısını karakterize etmek için aralarında MS, FTIR, UV/VIS/NIR, termoanalitik teknikler (TG-DSC, DSC ve EGA) ve X-ışını toz kırınımı bulunan spektroskopik teknikler kullanmışlardır (Şekil 2.12). Spektroskopik ve termal sonuçlar Schiff bazı oluşumunu doğrulanmış ve termoanalitik çalışma ile termal davranışını açıklamışlardır. Metal kompleksleri için analitik ve termoanalitik sonuçlar, bunların 1:1 metal-ligand stokiyometrisi sunduğunu gösterirken, FT-IR ve UV-VIS/NIR spektrumları, ligandın karboksilat grubu ve fenolik oksijen atomu aracılığıyla metallerle farklı şekillerde koordine edildiğini göstermiştir. Ayrıca, EGA sonuçları, metal komplekslerinin ayrışması sırasında, C–N bağının kırılmasından kaynaklanan Co(II) ve Zn(II) kompleksleri için salisilaldehit salınımının yaygın olduğunu göstermiştir.



Şekil 2.12 Schiff bazının ve Co(II), Cu(II) ve Zn(II) kompleksleri

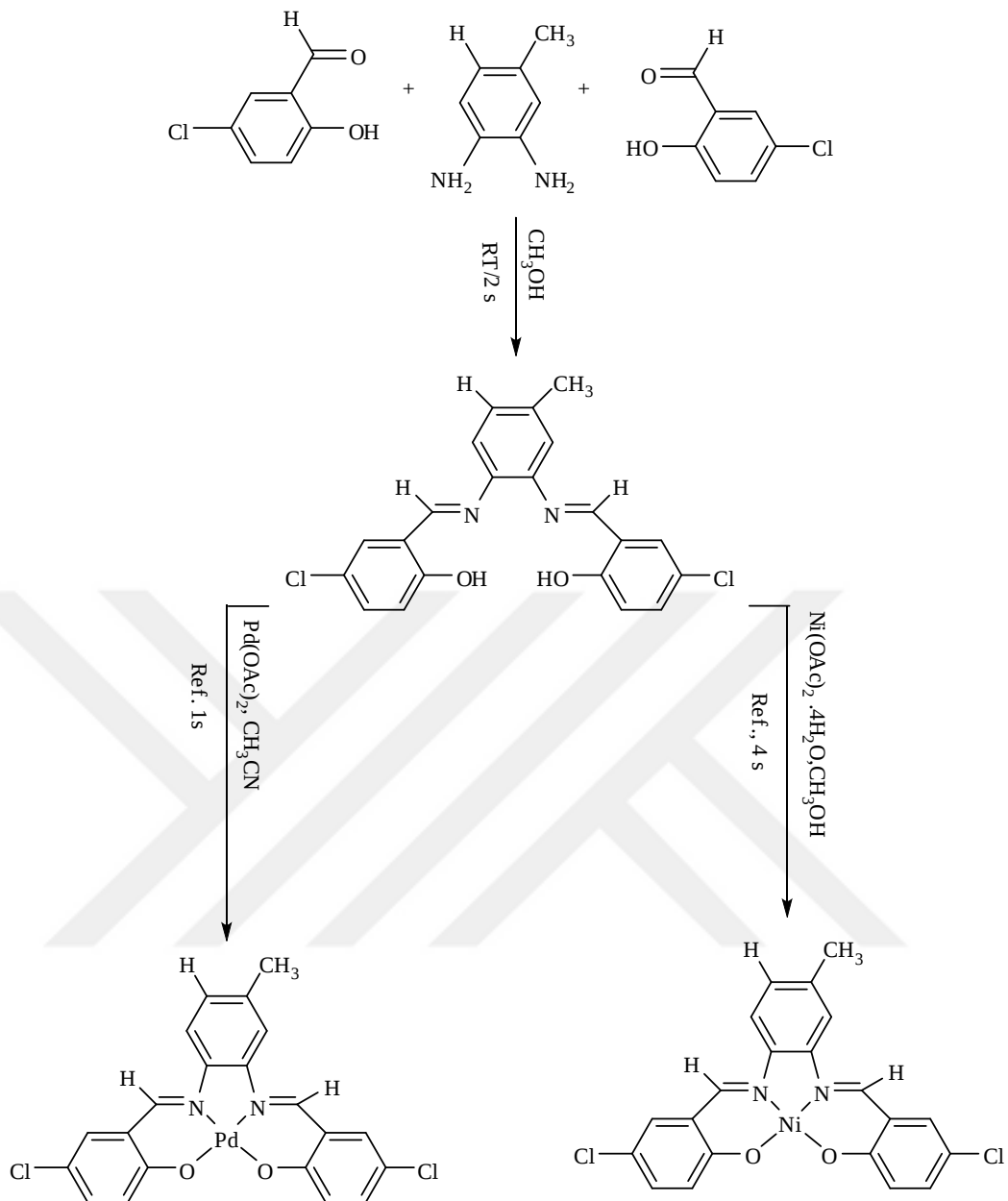
Buldurun ve Sarıdağ, (2023) yaptıkları bu çalışmada, Pd(II) (1a ve 2a) komplekslerini hazırlamak için ONS donör atomu içeren Schiff bazı ligandları (1, 2) kullanmışlardır. Schiff bazı ligandları, etanolde öncül olarak metil 2-amino-6-benzil-4,5,6,7- tetrahidrotieno[2,3-c] piridin-3-karboksilat ile 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit ve 4-benzoksibenzaldehit kullanılarak sentezlenmiştir. Pd(II) kompleksleri (1a,2a), (1:1) molar oranda [PdCl₂(CH₃CN)₂] ve Schiff bazı kullanılarak hazırlanmıştır (Şekil 2.13). Schiff bazları (1,2) ve bunların Pd(II) kompleksleri (1a,2a) daha sonra çeşitli analitik/spektroskopik yöntemlerle (¹H ve ¹³C) NMR, UV-Vis spektrumları, FT-IR,

kütle, TGA ve CHNS) moleküler yapılarını belirlemek için kullanılmıştır. Son olarak, Suzuki-Miyaura ve Mizoroki-Heck çapraz eşleşme reaksiyonlarına dayalı olarak elde edilen sonuçlar optimum koşullar altında, aril halojenür üzerindeki elektron veren ve elektron çeken sübstituentlerin 1a, 2a komplekslerinin varlığında mükemmel verimle eşleşme ürünleri üretebileceğini ortaya koymuşlardır.



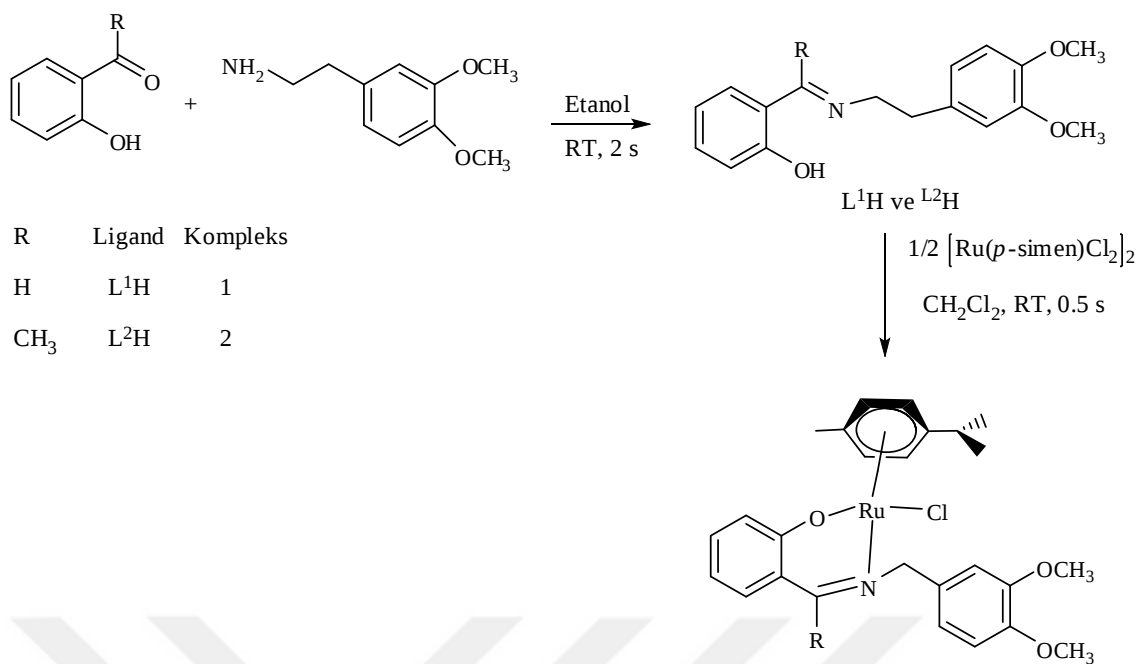
Şekil 2.13 1a, 2a komplekslerinin Suzuki-Miyaura reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri

Kargar ve ark., (2019) yaptıkları bu çalışmada, asimetrik bir tetradentat NOON Schiff bazı ligandı (2,2'-((4-metil-1,2-fenilen)bis(nitrilometililiden))bis(4-klorofenol)) (H₂L), 5-klorosalisilaldehid ile 4-metilfenilendiaminin sentezinden elde etmişlerdir. Ni(II) ve Pd(II) Schiff bazı kompleksleri, sırasıyla metanol ve asetonitril içinde Ni(OAc)₂·4H₂O ve Pd(OAc)₂'nin Schiff bazı ligandı (H₂L) ile reaksiyonundan sentezlenmiştir (Şekil 2.14). Ligand ve metal kompleksler, FT-IR, ¹H NMR, UV-Vis spektroskopisi ve elementel analiz ile karakterize edilmiştir. Ayrıca ligand ve Pd(II) kompleksinin kristal yapısı, tek kristal X-ışını kristalografisi ile belirlenmiştir. PdL kompleksinin tek kristal X-ışını analizi, iki azot atomu ve iki fenolat grubu ile dört koordineli bir kompleks göstermiştir. Ayrıca ligand ve kompleksler için M06-2X ve B3LYP teori seviyeleri ile Def2-TZVP ve ATZP baz setleri kullanılarak DFT ve TD-DFT hesaplamaları yapılmıştır. TD-TDFT verilerinde teorik FT-IR ve elektronik geçişin doğası, frekans ve NBO-CMO hesaplamaları ile analiz edilmiştir. DFT hesaplamaları ve X-ışını kristalografisi sonuçlarına göre, sentezlenen komplekslerin yapıları, merkezi metal iyonları çevresinde bozuk kare düzlem geometri göstermiştir.



Şekil 2.14 Ligand ve Ni(II) ve Pd(II) komplekslerinin hazırlanması için sentetik yöntemler

Satheesh ve ark., (2019) yaptıkları bu çalışmada, dopamin bazlı (N, O) Schiff bazı ligandları (L^1H ve L^2H) içeren iki yeni yarı-sandviç Ru(II)(*p*-simen) kompleksi (1 ve 2) sentezlemiş ve spektral teknikler kullanarak (FT-IR, UV-Vis ve 1H - ^{13}C NMR ve elementel analizi) bileşiklerin yapılarını aydınlatmışlardır. Spektroskopik ve analitik veriler, ligandların Ru iyonu ile monobazik iki dişli koordinasyonunu ortaya koymuştur. L^1H , L^2H ve 2'nin moleküler yapıları, tek kristal X ışını kırınım çalışmasıyla da doğrulanmıştır. Kompleks 1 ve 2, herhangi bir baz kullanılmadan 85 °C'de hidrojen kaynağı olarak 2-propanol kullanılarak ketonların transfer hidrojenasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Atmosferik, hafif ve bazsız koşullarda mükemmel katalizörler olarak aktivite sağlamış; mükemmel TON, TOF ve seçicilik sağladığı bulunmuştur.



Şekil 2.15 Sentezlenen L¹ ve L² Ru(II) metal kompleksleri

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Kullanılan Alet ve Cihazlar

- IR Spektrofotometresi: Perkin Elmer 65 Spectrum FT-IR. Muş Alparslan Üniversitesi, Kimya Bölümü Laboratuvarı, Muş
- UV-Vis. Spektrofotometresi: Shimadzu 1800 spektrofotometre Muş Alparslan Üniversitesi, Kimya Bölümü Laboratuvarı, Muş
- GC-MS Spektrofotometresi: GC-MS AGILENT model 7890 GC, 5977 MSD spektroskopisi, Muş Alparslan Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı, Muş (GC-MS analizleri Agilent 7890B GC System 5977 MSD sistemde kolon uzunluğu 30 m, kolon çapı 0,32 mm, kolon dolgu büyüklüğü 025 µm ve sıcaklık aralığı -60 °C'den 325 °C olan HP-5 kolonu kullanılarak yapıldı).
- Erime Noktası Tayin Cihazı: Thermo-9100. Muş Alparslan Üniversitesi, Kimya Bölümü Laboratuvarı, Muş
- Elementel Analiz Cihazı: Leco CHNS-O model 932 elementel analizör. İnönü Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi, Malatya
- ¹H ve ¹³C-NMR Spektrofotometresi: Bruker GmbH DPX-300 MHz FT, İnönü Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi, Malatya
- Kütle Spektrofotometresi: AGILENT model 1100 MSD kütle spektroskopisi, Çukurova Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı, Adana
- Etüv: Nüve EN 018 model cihaz
- Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı: Heildolph marka cihaz
- Elektronik Terazı: Radwak AS 220/C/2
- Rotary Evaporatör: Heidolph marka cihaz
- Saf Su Cihazı: Elga marka cihaz
- Cam malzeme olarak; değişik ebatlarda reaksiyon balonları, termometre, havan, mezür, huni, erlen, beher, baget, pipet, piset, damlalık, süzgeç kâğıdı ve küçük numune şişeleri

3.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

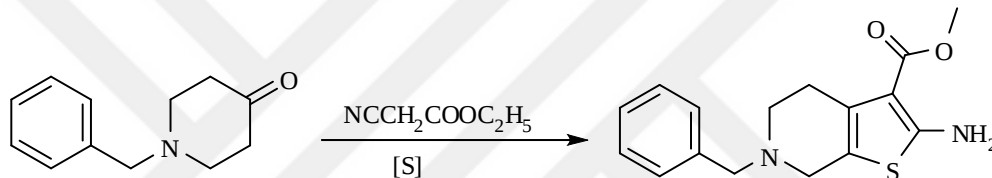
Tezde kullanılan kimyasallar: 2-hidroksi benaldehit, 5-bromo-2-hidroksi-benzaldehit, CoCl₂.6H₂O, PdCl₂(CH₃CN)₂, [RuCl₂(*p*-simen)]₂ metal tuzları. Kullanılan çözücüler, bazlar ve diğer kimyasallar: etil alkol, toluen, *i*-propanol, trietilamin, etilasetat, MgSO₄, kloroform, DCM, DMSO, DMF, aseton, metanol, hekzan, dietil eter,

KOH, fenilboronikasit, stiren, su, NaOH, Na₂CO₃, Cs₂CO₃, KOBu^t, K₂CO₃, aril halojenürler.

3.1 Sentez ve Karakterizasyonlar

3.1.1 Metil 2-amino-6-benzil-4,5,6,7-tetrahidrothiyeno[2,3-c]piridin-3 karboksilatın sentezi

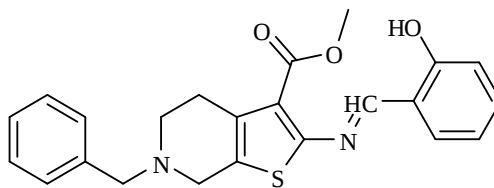
100 mL'lik reaksiyon balonuna 15 mL saf etanol, 1.01 mL (10 mmol) Et₃N, 2.45 g (13 mmol), 1.63 g (13 mmol) 1-benzilpiperidin-4-on metil-2-siyanoasetat ve 0.42 g (10 mmol) kükürt eklendi. İnce tabaka kromatografisi (İTK) ile başlangıç maddelerinin kalmadığı tespit edilene kadar oda sıcaklığında 6 saat boyunca karıştırıldı. Tepkime tamamlandığında çöken ham ürün süzülerek ayrıldı, vakum altında kurutuldu ve etanolde kristallendirildi (Sarıdağ, 2022)(Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Metil 2-amino-6-benzil-4,5,6,7-tetrahidrothiyeno [2,3-c] piridin-3-karboksilatın sentezi

3.1.2 Metil 2-amino-6-benzil-2-(2-hidroksibenzlidenamino)4,5,6,7 tetrahidrothiyeno [2,3-c] piridin-3-karboksilat (L¹) Schiff bazı ligandının sentez ve karakterizasyonu

0.65 g (2.15 mmol) başlangıç maddesi (metil 2-amino-6-benzil-4,5,6,7-tetrahidrothiyeno[2,3-c]piridin-3-karboksilat) 20 mL metanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine 15 mL metanolde çözünmüş 0.26 g (2.15 mmol) 2-hidroksibenzaldehit eklendi. Oluşan karışım geri soğutucu altında 6 saat reflaks edildi. Tepkime İTK ile takip edilerek kontrol edildi. Reaksiyonun bitirilmesine kanaat getirilerek koyu sarı renkli ürün oda koşullarında 2 gün bekletildi. Renkli ham ürün birkaç kez dietil eter ile yıkanarak çözücüsünden tamamen arındırıldı. Ham ürün kloroform/dietileter karışımında kristallendirildi. Metil 2-amino-6-benzil-2-(2-hidroksibenzlidenamino)4,5,6,7 tetrahidrothiyeno [2,3-c] piridin-3-karboksilat (L¹) Schiff bazı ligandının yapısı verilmiştir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Schiff bazı ligandı (L^1)

Renk: Koyu sarı

E.N: 124-126 °C

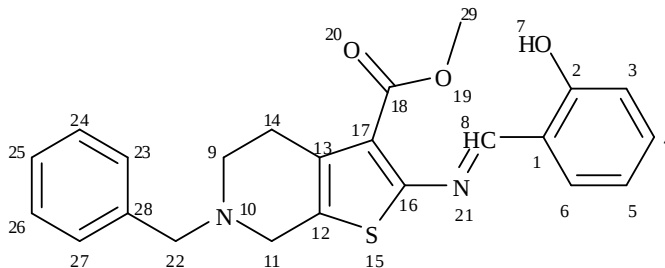
Molekül ağırlığı: 406.51 g/mol

Elementel Analiz: ($C_{23}H_{22}N_2O_3S$) Hesaplanan: C, 67.96; H, 5.46; N, 6.89; S, 7.89. Bulunan: C, 67.95; H, 5.50; N, 6.90; S, 7.85.

IR (KBr, ν cm^{-1}): 3432 (-OH), 3053, 3032 (-CH. Ar.), 2943, 2921 (-CH, Alif.), 1700 (C=O), 1601 (CH=N, azometin), 1568, 1494, 1467, 1435 (C=C, Ar), 1164 (C-O) 748 (C-S-C).

1H -NMR (DMSO- d_6 , δ , ppm): 12.90 (s, 1H, -OH), 8.49 (s, H, CH=N), 7.38-6.92 (m, 9H, Ar. -CH), 3.92 (s, 3H, -OCH₃), 3.72 (s, 2H, -CH₂), 3.60-2.82 (m, 6H, piridin halkası).

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , δ , ppm): 163.67 (C18), 161.09 (C8), 159.02 (C2), 153.66-117.60 (C1-C6, C12, C13, C16, C17, C23-C28), 61.95-26.73 (C11, C9, C14, C29).



UV-Vis. (λ_{max} , nm): $\pi \rightarrow \pi^*$, 210 (3303), 225 (2406), 230 (3497), 270 (880); $n \rightarrow \pi^*$, 290 (1053), 315 (790), 345 (1174), 360 (1139), 400 (1757).

3.1.3 Schiff bazı ligandı (L^1)-Co(II) kompleksinin sentezi

0.45 g (1.10 mmol) Schiff bazı (L^1) ligandı 20 mL saf metanolde çözüldü, başka bir kapta üzerine 15 mL metanolde çözünmüş 0.26 g (1.10 mmol) $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ eklendi. Karışım 8 saat geri soğutucu altında reflaks edildi. Reaksiyon oluşumu İTK ile takip edildi. Reaksiyon oluşumuna kanaat getirilerek oluşan renkli karışım, çözücünden

uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün dietil eter birkaç kez yıkandı. Nihai ürün metanol/kloroform karışımında kristallendirildi ve sonra vakumla kurutuldu (Şekil 3.3).

Verim: %76

Renk: Siyah

E.N: 235 °C

Molekül ağırlığı: 553.93 g/mol

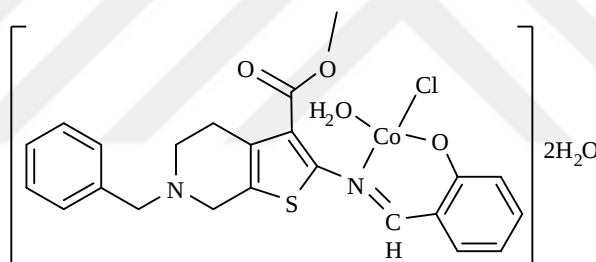
Elementel Analiz: (C₂₃H₂₇N₂O₆SClCo) Hesaplanan: C, 49.87; H, 4.91; N, 5.06; S, 5.79
Bulunan: C, 49.95; H, 4.94; N, 5.10; S, 5.80.

IR (KBr, ν cm⁻¹): 3417 (OH)_{yayvan}, 3062 (-CH, Ar.), 2998, 2956 (-CH, Alif.), 1700 (C=O), 1655 (CH=N), 1598, 1579, 1535, 1487, 1444 (C=C, Ar.), 1148 (C-O), 810 (H₂O), 751 (C-S-C)_{yayvan}, 578, 554 (M-O), 508, 461 (M-N).

UV-Vis. (λ_{max} , nm): 220 (3584), 280 (1334), 295 (1375), 325 (875), 350 (992), 375 (964), 415 (919), 445 (842), 475 (957), 710 (19).

MS [ESI⁺]: m/z 552.93 (Hesaplanan), 552.46 (Bulunan) [M-H]⁺.

μ_{eff} (B.M.): 4.56



Şekil 3.3 L¹-Co(II) kompleksinin yapısı

3.1.4 Schiff bazı ligandı (L¹)-Ru(II) kompleksinin sentezi

0.45 g (1.10 mmol) Schiff bazı (L¹) ligandı ve 0.34 g (0.55 mmol) [RuCl₂(*p*-simen)]₂ alınarak inert ortamda 10 dakika boyunca ısıtıldı daha sonra üzerine 40 mL kuru tolüen ilave edilerek 6 saat reflaks edildi. Reaksiyon oluşumu İTK ile takip edildi. Reaksiyon oluşumuna kanaat getirilerek oluşan renkli karışım, çözücünden uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün dietil eter birkaç kez yıkandı. Nihai ürün kloroform/metanol (2:1) karışımında kristallendirildi ve sonra vakumla kurutuldu (Şekil 3.4).

Verim: %80

Renk: Kahverengi

E.N: > 300 °C

Molekül ağırlığı: 712.27 g/mol

Elementel Analiz: ($C_{33}H_{39}N_2O_5SRuCl$) Hesaplanan: C, 55.65; H, 5.52; N, 3.93; S, 4.50. Bulunan: C, 56.00; H, 5.54; N, 3.95; S, 4.50.

IR (KBr, ν cm^{-1}): 3430 (OH)_{yayvan}, 3051 (-CH, Ar.), 2956, 2872 (-CH, Alif.), 1704 (C=O)_{yayvan}, 1621 (CH=N), 1598, 1569, 1525, 1452 (C=C, Ar.), 1146 (C-O), 752 (C-S-C)_{yayvan}, 573, 542 (M-O), 497, 461 (M-N).

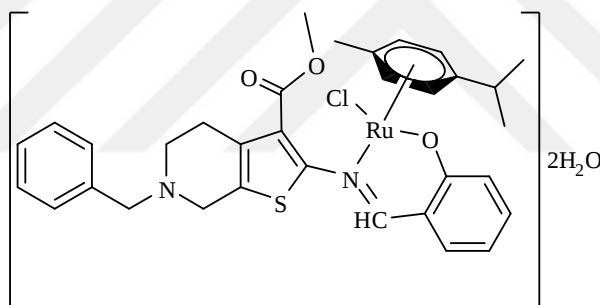
1H -NMR (DMSO- d_6 , δ , ppm): 8.84 (s, H, CH=N), 7.41-6.77 (m, 10H, Ar. -CH; *p*-simen-Ar. -CH), 5.82-5.80 (m, 2H, *p*-simen-Ar. -CH), 3.92 (s, 3H, -OCH₃), 3.83 (s, 2H, -CH₂), 3.70-2.51 (m, 6H, piridin halkası). 2.83, 2.81 (h, H, CH(CH₃)₂), 2.25 (s, 3H, *p*-simen CH₃ grubu), 1.18-1.16 (d, 6H, CH(CH₃)₂).

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , δ , ppm): 164.97 (C18), 162.11 (C8), 160.82 (C2), 155.96-79.53 (C1-C6, C12, C13, C16, C17, C23-C28), 61.48-18.22 (C11, C9, C14, C29).

UV-Vis. (λ_{max} , nm): 225 (2757), 230 (2588), 320 (1212), 350 (1436), 370 (1250), 400 (1244), 485 (1047).

MS [ESI+]: m/z 710.27 (Hesaplanan), 710.41 (Bulunan) $[M-2H]^+$.

μ_{eff} (B.M.): Dia.



Şekil 3.4 L^1 -Ru(II) kompleksinin yapısı

3.1.5 Schiff bazı ligandı (L^1)-Pd(II) kompleksinin sentezi

0.45 g (1.10 mmol) Schiff bazı ligandı (L^1) ve 0.28 g (1.10 mmol) $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ 100 mL reaksiyon balonuna alınarak inert ortamda 40 mL kuru toluende çözüldü. Karışım 6 saat geri soğutucu altında reflaks edildi. Reaksiyon oluşumu İTK ile takip edildi. Reaksiyon oluşumuna kanaat getirilerek oluşan nihai ürün çözücüsünden uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün dietil eter birkaç kez yıkandı, daha sonra kloroform/metanol karışımında kristallendirildi (Şekil 3.5).

Verim: %76

Renk: Açık kahverengi

E.N: 206-208 °C

Molekül ağırlığı: 610.42 g/mol

Elementel Analiz: (C₂₃H₂₈N₂O_{6.5}SPdCl) Hesaplanan: C, 45.25; H, 4.62; N, 4.60; S, 5.25. Bulunan: C, 45.24; H, 4.63; N, 4.70; S, 5.28.

IR (KBr, ν cm⁻¹): 3419, 3271 (OH)_{yayvan}, 3085, 3028 (-CH, Ar.), 2944, 2903, 2834 (-CH, Alif.), 1692 (C=O), 1619 (CH=N), 1598, 1559, 1495 (C=C, Ar.), 1156 (C-O), 748 (C-S-C), 580, 544 (M-O), 491, 474, 461 (M-N).

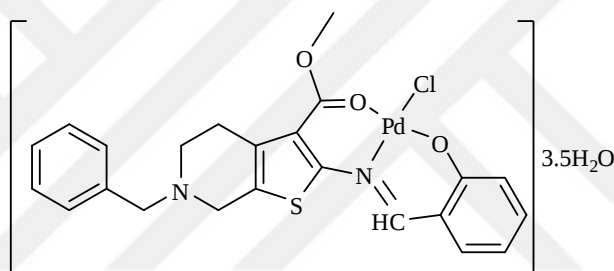
¹H-NMR (DMSO-*d*₆, δ , ppm): 8.72 (s, H, CH=N), 7.78-6.75 (m, 9H, Ar. -CH), 3.88 (s, 3H, -OCH₃), 3.79 (s, 2H, -CH₂), 3.62-2.72 (m, 6H, piridin halkası).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, δ , ppm): 164.97 (C18), 161.39 (C8), 159.82 (C2), 155.17-117.83 (C1-C6, C12, C13, C16, C17, C23-C28), 61.19-25.67 (C11, C9, C14, C29).

UV-Vis. ($\lambda_{\max}$, nm): 225 (2475), 230 (3337), 265 (1493), 280 (1577), 315 (1094), 350 (1705), 360 (1607), 405 (3011), 410 (2858), 415 (2865), 710 (22).

MS [ESI+]: *m/z* 612.43 (Hesaplanan), 612.26 (Bulunan) [M+2H]⁺.

μ_{eff} (B.M.): Dia.



Şekil 3.5 L¹-Pd(II) kompleksinin yapısı

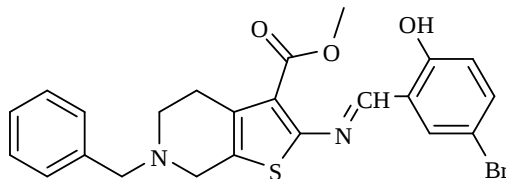
Çizelge 3.1 L¹-metal komplekslerinin termal analiz sonuçları

Bileşik	Basamak	Sıcaklık (°C)	TG Kütle Kaybı (%) Hesap /Bulunan		Ayrılan Grup
[CoL¹(H₂O)Cl]2H₂O	1	50-440	40.74	39.41	3H₂O, Cl C₈H₈O₂
	2	440-700	14.46	13.94	C₅H₆N
	Kalan	700-	44.80	41.42	C₁₀H₇NOSCo
[Ru(<i>p</i> -simen)L¹Cl]2H₂O	1	50-700	55.16	54.63	2H₂O, Cl, C₂₁H₂₃NO₂
	Kalan	700-	44.84	42.50	C₁₂H₁₂NOSRu
[PdL¹Cl]H₂O	1	50-230	21.20	20.81	3.5H₂O, Cl, OCH₃
	2	230-650	50.36	50.57	C₁₉H₁₇NOS
	Kalan	650-	28.44	28.29	C₃HONPd

3.1.6 Metil 6-benzil-2-(5-bromo-2-hidroksibenzilidenamino)-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[2,3-*c*]piridin-3-karboksilat (L²) Schiff bazı ligandının sentezi

0.80 g (2.65 mmol) başlangıç maddesi (metil 2-amino-6-benzil-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[2,3-*c*] piridin-3-karboksilat) 30 mL metanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine 1:1 mol oranında 0.53 g (2.65 mmol) 5-bromo-2-hidroksibenzaldehid ilave

edildi. Reaksiyon sonucu İTK ile takip edilerek 4 saatin sonunda tepkime sonlandırıldı. Elde edilen ürün çözücünden uzaklaştırılarak 2-3 defa dietil eterle yıkandı, kloroformda kristallendirildi. Kristallendirme sonucu oluşan saf ürün oda sıcaklığında kurutuldu. Metil 6-benzil-2-(5-bromo-2-hidroksibenzilidenamino)-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[2,3-c]piridin-3-karboksilat (L^2) Schiff bazı ligandının Şekil 3.6'da verilmiştir. Daha sonra belli oranlarda, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ ve $[RuCl_2(p-simen)]_2$ metal tuzları kullanılarak Schiff bazı ligandı (L^2)-metal kompleksleri elde edildi.



Şekil 3.6 Schiff bazı ligandı (L^2)

Renk: Parlak hardal sarısı

E.N: 138-140 °C

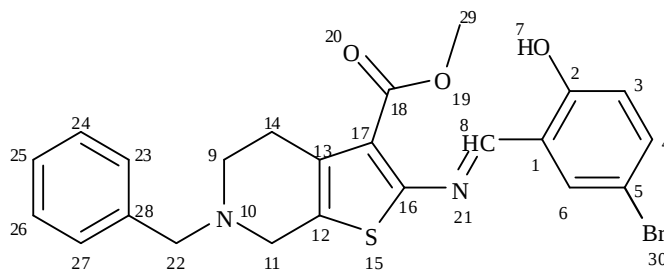
Molekül ağırlığı: 485.39 g/mol

Elementel Analiz: ($C_{23}H_{21}N_2O_3SBr$) Hesaplanan: C, 56.91; H, 4.36; N, 5.77; S, 6.60. Bulunan: C, 56.90; H, 4.38; N, 5.78; S, 6.60.

IR (KBr, ν cm^{-1}): 3426 (-OH), 3081, 3032 (-CH. Ar.), 2952, 2918, 2823 (-CH, Alif.), 1704 (C=O), 1600 (CH=N), 1569, 1554, 1492, 1480 (C=C, Ar), 1202 (C-O) 742 (C-S-C).

1H -NMR (DMSO- d_6 , δ , ppm): 12.72 (s, 1H, -OH), 8.76 (s, H, CH=N), 7.90-6.93 (m, 8H, Ar. -CH), 3.81 (s, 3H, -OCH₃), 3.69 (s, 2H, -CH₂), 3.59, 2.80, 2.71 (m, 6H, piridin halkası).

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , δ , ppm): 163.19 (C18), 159.64 (C8), 153.31 (C2), 138.58-110.53 (C1-C6, C12, C13, C16, C17, C23-C28), 61.18-26.58 (C11, C9, C14, C22, C29).



UV-Vis. (λ_{max} , nm): 215 (3721), 225 (2911), 230 (3554), 270 (1251), 290 (1720), 320 (1183), 395 (3091).

3.1.7 Schiff bazı ligandı L²-Co(II) kompleksinin sentezi

0.40 g (0.82 mmol) Schiff bazı ligandı (L²) 20 mL metanol içerisinde çözöldü, üzerine başka bir kapta 15 mL metanolde çözönmüş 0.20 g (0.80 mmol) CoCl₂.6H₂O eklendi. Karışım 8 saat geri soğutucu altında reflaks edildi. Reaksiyon oluşumu İTK ile takip edildi. Reaksiyon oluşumuna kanaat getirilerek oluşan renkli karışım, çözöcöden uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün dietil eter birkaç kez yıkandı. Nihai ürün, süzme yoluyla toplandı, metanol/klorofom karışımında kristallendirildi ve vakumla kurutuldu (Şekil 3.7).

Verim: %84

Renk: Kahverengi

E.N: > 210-212 °C

Molekül ağırlığı: 623.81 g/mol

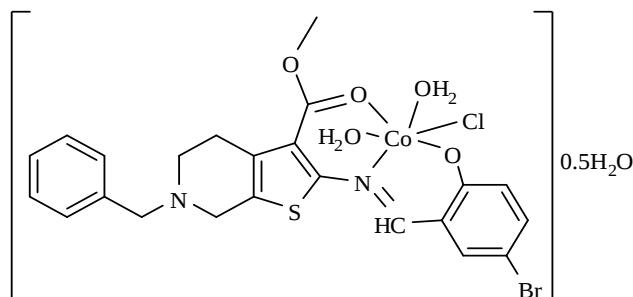
Elementel Analiz: (C₂₃H₂₅N₂O_{5.5}SBrCoCl) Hesaplanan: C, 44.28; H, 4.04; N, 4.50; S, 5.14. Bulunan: C, 44.30; H, 4.05; N, 4.56; S, 5.18.

IR (KBr, ν cm⁻¹): 3404, 3259 (OH)_{yayvan}, 3058 (-CH, Ar.), 2990, 2948, 2842 (-CH, Alif.), 1679 (C=O)_{yayvan}, 1589 (CH=N), 1543, 1538, 1486 (C=C, Ar.), 1179 (C-O), 817 (H₂O), 743 (C-S-C), 580, 512 (M-O), 497, 465 (M-N).

UV-Vis. (λ_{max}, nm): 225 (2756), 230 (3839), 240 (3869), 250 (3540), 260 (3439), 270 (3433), 285 (2678), 295 (2736), 330 (1379), 350 (1588), 405 (1440), 420 (1498), 485 (2103), 715 (18).

μ_{eff} (B.M.): 4.90

MS [ESI+]:m/z 622.81 (Hesaplanan), 622.046 (Bulunan) [M-H]⁺.



Şekil 3.7 L²-Co(II) kompleksinin yapısı

3.1.8 Schiff bazı ligandı L²-Ru(II) kompleksinin sentezi

0.49 g (1.0 mmol) Schiff bazı ligandı (L²) ve 0.31 g (0.50 mmol) [RuCl₂(p-simen)]₂ reaksiyon balonuna alındı. Reaksiyon balonu ısıtılarak nemden tamamen arındırıldı. Reaksiyon balonuna 40 mL kuru tolüen ilave edilerek argon gazı altında 6

saat reflaks edildi. Reaksiyon oluşumu İTK ile takip edildi. Ham ürün, birkaç kez dietil eter ile yıkandı. Nihai ürün kloroform/metanol karışımında kristallendirildi ve sonra vakumla kurutuldu (Şekil 3.8).

Verim: %81

Renk: Açık kahverengi

E.N: > 300 °C

Molekül ağırlığı: 782.16 g/mol

Elementel Analiz: (C₃₃H₃₇N₂O_{4.5}SBrRuCl) Hesaplanan: C, 50.67; H, 4.77; N, 3.58; S, 4.10. Bulunan: C, 50.70; H, 4.74; N, 3.61; S, 4.12.

IR (KBr, ν cm⁻¹): 3434 (OH), 3058 (-CH, Ar.), 2960, 2925, 2872 (-CH, Alif.), 1675 (C=O), 1619 (CH=N), 1594, 1567, 1533, 1513, 1477 (C=C, Ar.), 1173 (C-O), 743 (C-S-C), 573, 550, 523 (M-O), 465 (M-N).

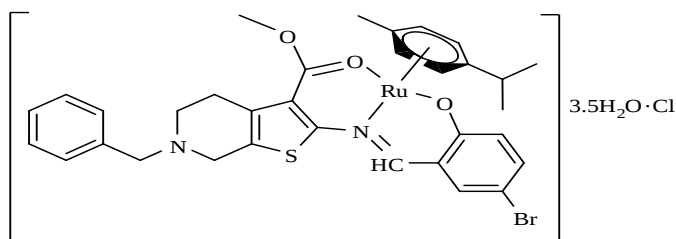
¹H-NMR (DMSO-*d*₆, δ , ppm): 8.85 (s, H, CH=N), 7.58-6.80 (m, 10H, Ar. -CH; *p*-simen-Ar. -CH), 5.79-5.76 (m, 2H, *p*-simen-Ar. -CH), 3.85 (s, 3H, -OCH₃), 3.78 (s, 2H, -CH₂), 3.71-2.51 (m, 6H, piridin halkası). 2.85-2.81 (h, H, CH(CH₃)₂), 2.01 (s, 3H, *p*-simen CH₃ grubu), 1.18-1.20 (d, 6H, CH(CH₃)₂).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, δ , ppm): 164.69 (C18), 161.60 (C8), 158.53 (C2), 154.17-85.95 (C1-C6, C12, C13, C16, C17, C23-C28), 55.28-18.23 (C11, C9, C14, C29).

UV-Vis. ($\lambda_{\max}$, nm): 225 (2953), 230 (3967), 310 (1095), 345 (2400), 380 (604), 405 (683), 490 (620).

MS [ESI+]: *m/z* 780.16 (Hesaplanan), 780.842 (Bulunan) [M-2H]⁺.

μ_{eff} (B.M.): Dia.



Şekil 3.8 L²-Ru(II) kompleksinin yapısı

3.1.9 Schiff bazı ligandı L² -Pd(II) kompleksinin sentezi

0.60 g (1.23 mmol) Schiff bazı ligandı (L²) ve 0.32 g (1.23 mmol) [PdCl₂(CH₃CN)₂] reaksiyon balonuna alınarak ısıtıldı ve nemden uzaklaştırıldı. Üzerine 40 mL kuru toluen ilave edilerek argon gazı altında 6 saat reflaks edildi. Reaksiyon oluşumu İTC ile takip edildi. Reaksiyon oluşumuna kanaat getirilerek oluşan renkli

karişım çözücünden tamamen uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün dietil eter ile birkaç kez yıkandı, diklorometan/metanol karişımında krsitallendirildi (şekil 3.9).

Verim: %76

Renk: Kahverengi

E.N: 235-237 °C

Molekül ağırlığı: 653.27 g/mol

Elementel Analiz: (C₂₃H₂₃N₂O_{4.5}SBrPdCl₂) Hesaplanan: C, 42.28; H, 3.54; N, 4.28; S, 4.91. Bulunan: C, 42.28; H, 3.53; N, 4.30; S, 4.94.

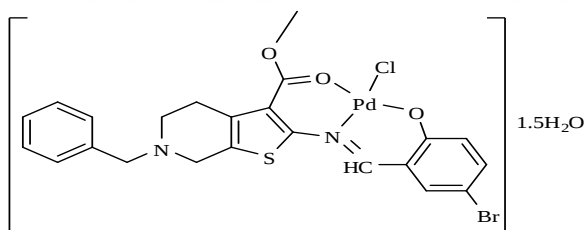
IR (KBr, ν cm⁻¹): 3248 (OH)_{yayvan}, 3132 (-CH, Ar.), 2990, 2948, 2857 (-CH, Alif.), 1711 (C=O), 1609 (CH=N), 1577, 1550, 1484, 1437 (C=C, Ar.), 1166 (C-O), 741 (C-S-C), 819 (H₂O), 576, 539 (M-O), 497, 461 (M-N).

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, δ , ppm): 8.98 (s, H, CH=N), 7.95-7.09 (m, 8H, Ar. -CH), 3.85 (s, 3H, -OCH₃), 3.70 (s, 2H, -CH₂), 3.42-2.52, 2.91 (m, 6H, piridin halkası).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, δ , ppm): 164.97 (C18), 158.52 (C8), 154.39 (C2), 141.80-107.86 (C1-C6, C12, C13, C16, C17, C23-C28), 61.20-23.86 (C11, C9, C14, C22, C29).

UV-Vis. ($\lambda_{\max}$, nm): 230 (4473), 240 (3860), 375 (1063), 475 (1077).

MS [ESI⁺]: *m/z* 651.27 (Hesaplanan), 651.77 (Bulunan) [M-2H]⁺. μ_{eff} (B.M.): Dia.



şekil 3.9 L²-Pd(II) kompleksinin yapısı

Çizelge 3.2 L²-metal kompleksinin termal analiz sonuçları

Bileşik	Basamak	Sıcaklık (°C)	TG Kütle Kaybı (%) Hesap. /Bulunan		Ayrılan Grup
[CoL ² (H ₂ O) ₂ Cl]0.5H ₂ O	1	50-160	7.22	6.92	2.5H ₂ O
	2	160-450	33.10	31.33	C ₇ H ₇ ClBr
	Kalan	450-	57.59	56.15	C ₁₆ H ₁₃ O ₃ N ₂ SCo
[Ru(<i>p</i> -simen)L ² (H ₂ O) ₂]1.5H ₂ O·Cl	1	50-660	57.63	57.53	1.5H ₂ O, Cl C ₂₁ H ₂₆ ONBr
	Kalan	660-	42.37	41.62	C ₁₂ H ₈ NO ₂ SRu
[PdL ² (H ₂ O)Cl]0.5H ₂ O	1	100-230	21.33	20.47	1.5H ₂ O, Cl, Br
	2	230-550	37.09	36.96	C ₁₅ H ₁₆ NO ₂
	Kalan	550-	41.12	41.61	C ₈ H ₄ NOSPd

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA

Bu çalışmada metil 2-amino-6-benzil-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[2,3-*c*]piridin-3-karboksilat başlangıç maddesi literatüre göre sentezlendikten sonra sırasıyla 2-hidroksibenzaldehit ve 2-hidroksi-5-bromobenzaldehit ile reaksiyonu sonucu L^1 ve L^2 Schiff bazı ligandları elde edildi. L^1 ve L^2 ligandlarının yapıları aydınlatıldıktan sonra $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ ve $[RuCl_2(p-simen)]_2$ tuzları kullanılarak metal kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen ligand ve kompleks bileşiklerin yapıları çeşitli spektroskopik ve analitik metodlar kullanılarak belirlendi. Daha sonra L^1 ve L^2 ligandlarının Ru(II) komplekslerinin hidrojen transfer tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelendi. Her iki liganda ait Pd(II) komplekslerinin Suzuki-Miyaura ve Mizoroki-Heck C-C eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik etkinlikleri incelendi.

Schiff bazlarının (L^1 ve L^2) etanol, metanol, toluen, kloroform, DCM, DMF ve DMSO'da, metal komplekslerinin ise metanol, tetrahidrofuran, N,N-dimetilformamid ve dimetilsülfoksitte çözüldükleri görüldü.

Schiff bazı (L^1) ve onun metal komplekslerin FT-IR spektrumları incelendiğinde, L^1 ligandında gözlemlenen önemli gruplara ait 3432, 1700, 1601, 1164 ve 748 cm^{-1} 'deki gerilme titreşimleri sırasıyla OH, C=O, CH=N, C-O ve C-S-C gruplarına atfedilir (Sarıdağ ve Buldurun, 2023; Devi ve ark., 2022). L^1 ligandının 1H NMR spektrumu incelendiğinde 12.90 ppm de gözlenen sinyal OH protonu, 8.49 ppm'deki sinyal karakteristik azometin protonunu ve 7.38-6.92 ppm'deki pikler ise aromatik protonlara işaret etmektedir. ^{13}C -NMR'ye ait spektrumlar incelendiğinde C2, C8 ve C18 numaralı hidroksil, azometin ve karbonil karbonlarına ait pikler 159.02, 161.09 ve 163.67 ppm'de gözlemlenmiştir. Ayrıca diğer aromatik gruplara ait karbon pikleri ise 153.66-117.60 ppm aralığında gözlemlenmiştir. FT-IR, 1H ve ^{13}C NMR verileri, elementel ve UV-Vis. analiz sonuçları L^1 ligandının oluştuğunu kanıtlamaktadır. L^1 ligandında 3432 cm^{-1} de gözlemlenen OH ve 1601 cm^{-1} de gözlemlenen CH=N gerilme titreşimleri Co(II), Ru(II) ve Pd(II) komplekslerinde sırasıyla (3417, 1655 cm^{-1}), (3430, 1621 cm^{-1}) ve (3419, 3271 ve 1619 cm^{-1})'e kaymıştır. Fenolik (OH) ve azometin (CH=N) gerilme titreşimindeki bu kaymalar kompleksleşmenin OH ve CH=N grubu üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca L^1 Schiff bazındaki C=O gerilme titreşimi Pd(II) kompleksi ile karşılaştırıldığında, Pd(II) kompleksinde 1692 cm^{-1} kaymıştır, bu değişim kompleksleşmenin C=O grubuna ait oksijen atomu üzerinden de gerçekleştiğini

desteklemektedir. Yine ligandtan farklı olarak metal komplekslerinde gözlenen 580-542 cm^{-1} 'de M-O ve 508-461 cm^{-1} 'de M-N gerilme titreşimleri koordinasyonun gerçekleştiğini bir kez daha göstermektedir. Ligandta 748 cm^{-1} 'de görülen C-S-C grubuna ait gerilme titreşimi komplekslerde önemli bir değişikliğe uğramamıştır. Bu da tiyofen halkasına ait S atomunun koordinasyona katılmadığını göstermektedir. Co(II) kompleksinde 816 cm^{-1} de gözlemlenen gerilme titreşimi koordine su moleküllerin varlığını desteklemektedir (Andrews ve ark., 2023; Elkanzi ve ark., 2023; Waziri ve ark., 2023). Ru(II) ve Pd(II) komplekslerinin proton NMR spektrumları incelendiğinde OH protonlarına ait pikler gözlenmezken, CH=N protonu her iki metal komplekste düşük alana kaymıştır (8.84 ve 8.72 ppm). Schiff bazı ligandında aromatik protonlara ait pikler Ru(II) ve Pd(II) komplekslerinde 7.41-6.77 ve 7.78-6.75 ppm aralığında gözlemlenmiştir. Proton NMR spektrumundaki bu değişimler fenolik-O ve azometin-N atomlarının rutenyum ve paladyum iyonları ile koordinasyonunu desteklemektedir. Ayrıca rutenyum kompleksinde ligandtan farklı olarak 5.82-5.80, 2.83-2.81 ppm ve 2.25, 1.18-1.16 ppm de gözlenen sinyaller *p*-simen halkasının varlığını kanıtlamaktadır (Andrews ve ark., 2023; Buldurun ve Özdemir, 2020; Buldurun ve Sarıdağ., 2023; Turan ve ark., 2022). ^{13}C -NMR spektrumları incelendiğinde Ru(II) kompleksinde 160.82 ve 162.11 ppm'deki OH ve CH=N grubuna ait karbon piklerindeki değişim koordinasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca, Ru(II) kompleksinde ligandtan farklı olarak görülen *p*-simen grubuna ait karbon pikleri kompleksin oluştuğuna dair önemli bir kanıttır. Pd(II) kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde C2, C8 ve C18 numaralı karbonlardaki değişim koordinasyonun hidroksil, karbonil ve azometin grubu üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir (Waziri ve ark., 2023; Elkanzi ve ark., 2023; Ramesh ve Venkatachalam, 2019).

L^1 ligandı ve metal komplekslerine ait UV-Vis absorpsiyon spektrumları incelendiğinde, ligandta 210-270 nm aralığındaki pikler $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini, 290-400 nm aralığındaki pikler ise $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine aittir. Kompleks bileşiklerin UV-Vis spektrumları incelendiğinde Co(II) ve Pd(II) komplekslerinde 200-295 nm aralığındaki pikler $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine, 315-405 nm aralığındaki pikler ise $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerini göstermektedir. Ligandtan farklı olarak her iki komplekste gözlenen 410-415 nm aralığındaki pikler yük aktarım geçişlerini göstermektedir (Turan ve ark., 2022; Waziri ve ark., 2023). Benzer şekilde Ru(II) kompleksinde 225-320 nm aralığındaki pikler $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini, 350 ve 370 nm deki pikler ise $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerini göstermektedir. Ayrıca, 400 ve 485 nm'deki absorpsiyon bantları ise ligandtan metale yük transfer

geçişlerine (LMCT) işaret etmektedir (Elkanzi ve ark., 2023; Buldurun ve Sarıdağ, 2023; Acharya ve ark., 2019).

Mağnetik süsseptibilite sonuçları incelendiğinde Co(II) kompleksinin paramağnetik, Ru(II) ve Pd(II) komplekslerinin ise diamağnetik özellik gösterdikleri görülmüştür. Co(II) kompleksinin mağnetik süsseptibilite değeri 4.90 B.M. olarak ölçülmüştür (Pahontu ve ark., 2017; Elkanzi ve ark., 2023). Elde edilen spektroskopik sonuçlara göre Co(II) ve Pd(II) komplekslerinin tetrahedral ve kare düzlem, Ru(II) kompleksinin ise oktahedral yapıda olduğu tespit edilmiştir (Buldurun ve ark., 2022; Kumar ve ark., 2010).

Co(II) kompleksinin termal analiz eğrisi incelendiğinde iki basamakta bozunmanın gerçekleştiği görülmüştür. İlk basamağın 50-440 °C sıcaklığında gerçekleştiği ve %39.41 (hesap. %40.74) kütle kaybı ile 3 molekül hidrat ve koordinasyon suyu ile Cl atomu ve C₈H₈O₂ grubunun yapıdan ayrıldığı görülmüştür. 440-700 °C aralığında gerçekleşen ikinci basamakta ise %13.94 (hesap. %14.46) kütle kaybına denk gelen C₅H₆N organik grubunun ayrıldığı görülmektedir. 700 °C'nin üzerindeki yaklaşık %41.42 (hesap. %44.80) kütle kaybının geri kalan organik kısım ve metal-oksite ait olduğu düşünülmektedir. Ru(II) ve Pd(II) kompleksinde de benzer şekilde bozunmalar gerçekleşmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge de verilmiştir. Deneysel sonuçların teorik değerle uyumlu olduğu ve literatür çalışmalarla da uyum içinde olduğu görülmüştür (Buldurun, 2020; Nagesh ve ark., 2015; Turan ve ark., 2022).

Bileşiklerin önerilen molekül formülü, moleküler formül ağırlıkları m/z değerleri ile karşılaştırılarak doğrulanmıştır. Kütle spektrumları, Schiff bazı ligand-metal(II) komplekslerinin oluşumunu belirleyen moleküler iyon pikleri ile uyum içerisindedir.

FT-IR, elementel analiz, UV-Vis. analiz, ¹H ve ¹³C NMR spektrumu, kütle spektrumu ve termal analiz sonuçları, Co(II) ve Pd(II) komplekslerinin 1:1 mol oranında, Ru(II) kompleksinin ise 2:1 mol oranında [CoL¹(H₂O)2Cl]·2H₂O, [PdL¹Cl]·H₂O, [Ru(*p*-simen)L¹]·Cl·0.5H₂O molekül yapılarında oldukları tespit edilmiştir.

L² ligandının elementel analiz sonuçları incelendiğinde bulunan ve hesaplanan değerlerin birbiri ile uyumlu olduğu görülmüştür. L² ligandının FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3426 cm⁻¹ de OH, 1704 cm⁻¹'de C=O, 1600 cm⁻¹'de CH=N, 1202 cm⁻¹'de C-O ve 742 cm⁻¹'de C-S-C gruplarına ait gerilme titreşimleri gözlenmiştir.

L^2 ligandının 1H ve ^{13}C -NMR spektrumlarında 12.72 ppm de gözlemlenen sinyal OH protonunu, 8.76 ppm'de gözlenen sinyal azometin grubuna ait $CH=N$ protonunu ve 159.64 ppm'deki sinyal azometin grubuna ait karbon atomunu, 153.31 ppmdeki sinyal ise fenolik OH grubunun bağlı bulunduğu karbon atomunu ve 163.19 ppmdeki sinyal ise karbonil grubuna ait karbon atomunu göstermektedir. Elementel analiz, FT-IR ve NMR analiz sonuçları Schiff bazı ligandının (L^2) oluştuğunu desteklemektedir.

L^2 ligandına ait Co(II), Ru(II) ve Pd(II) komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde Schiff bazında 1600 cm^{-1} 'de gözlenen $CH=N$ gerilme titreşimleri metal komplekslerinde sırasıyla 1589 cm^{-1} , 1619 cm^{-1} ve 1609 cm^{-1} 'de düşük veya yüksek alanlara kayarak koordinasyonun azometin grubu üzerinden gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. Yine ligandta 1202 cm^{-1} 'de gözlenen C-O gerilme titreşimi Co(II), Ru(II) ve Pd(II) komplekslerinde sırasıyla 1179 , 1173 ve 1166 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. Bu değişim metal iyonlarının hidroksil (OH) grubuna ait oksijen atomu ile bağlandığını göstermektedir. Ayrıca ligandta 1704 cm^{-1} de kaydedilen $C=O$ gerilme titreşimi Co(II), Ru(II) ve Pd(II) komplekslerinde sırasıyla 1679 , 1675 ve 1711 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. Bu kaymalar koordinasyonun karbonil grubundaki oksijen atomu üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir. Kompleks bileşiklerde $580\text{-}512\text{ cm}^{-1}$ 'de M-O bağları ve $497\text{-}461\text{ cm}^{-1}$ 'de M-N bağlarının gözlenmesi bağlanmanın azometin N atomu, karbonil ve hidroksil gruplarının O atomu üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca komplekslerde $3434\text{-}3248\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki yayvan bantlar yapıdaki su moleküllerinin varlığını göstermektedir (Waziri ve ark., 2023; Chaurasia ve ark., 2019; Ramesh ve Venkatachalam, 2019; Sarıdağ, 2022).

L^2 ligandının Ru(II) ve Pd(II) komplekslerinin NMR spektrumları incelendiğinde OH grubu protonlarına ait pikler gözlenmezken, azometin grubu protonları 8.85 ve 8.98 ppm olmak üzere liganda göre düşük alana kaymıştır. Ayrıca aromatik protonlara ait pikler 7.58-6.80 ve 7.95-7.09 ppm aralığında gözlemlenmiştir. Ru(II) kompleksinde ligandtan farklı olarak 5.79-5.76, 2.85-2.81 ve 1.20-1.18 ppm de gözlenen sinyaller *p*-simen halkasının varlığını kanıtlamaktadır Proton 1H -NMR spektrumundaki bu değişimler fenolik-O ve azometin-N atomlarının rutenyum ve paladyum iyonları ile koordinasyona katıldığını desteklemektedir. ^{13}C -NMR spektrumunda karbonil, azometin ve fenolik grubuna bağlı karbon atomlarındaki değişimler de bağlanmanın gerçekleştiğini göstermektedir. Ru(II) kompleksinde ligandtan farklı olarak görülen *p*-simen grubuna ait karbon pikleri de kompleksin

oluşturduğuna dair önemli bir kanıttır (Buldurun ve ark., 2022; Şahin ve ark., 2022; Khan ve ark., 2022; Acharya ve ark., 2019; Waziri ve ark., 2023).

L^2 ligandının UV-Vis absorpsiyon spektrumları incelendiğinde, 215-270 nm aralığındaki pikler $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini, 290-395 nm aralığındaki pikler ise $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerini göstermektedir. Co(II), Ru(II) ve Pd(II) komplekslerinde 225-270 nm aralığındaki pikler $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini, 285-405 nm aralığındaki pikler $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerini göstermektedir. Ligandan farklı olarak, Co(II) kompleksinde 420-715 nm, Ru(II) kompleksinde 405-490 nm ve Pd(II) kompleksinde 475 nm aralığındaki pikler yük aktarım ve d-d geçişlerini göstermektedir. Sentezlenen Schiff bazı metal komplekslerinin manyetik momentleri oda sıcaklığında ölçülmüş ve Co(II) kompleksinin paramagnetik, Ru(II) ve Pd(II) komplekslerinin ise diamagnetik özellik gösterdikleri tespit edilmiştir (Acharya ve ark., 2019; Waziri ve ark., 2023, Turan ve ark., 2022). Co(II) ve Ru(II) metal kompleksleri oktahedral, Pd(II) kompleksinin kare düzlem yapıda olduğu FT-IR, elementel analiz, kütle analizi ve manyetik süsseptibilite ölçümleri sonucunda bulunmuştur (Kargar ve ark., 2019; Devi ve ark., 2022; Sherif ve ark., 2018; Buldurun ve ark., 2022).

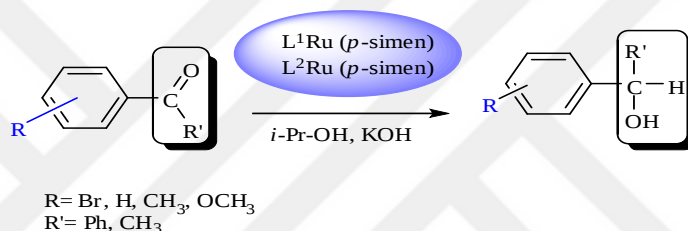
Pd(II) kompleksinin termal analiz eğrisi incelendiğinde iki basamakta bozunmanın gerçekleştiği görülmüştür. 100-230 °C sıcaklığında gerçekleşen birinci basamakta, 2.5 mol su %20.47 (hesap. %21.33) kütle kaybının yapıdan yaklaşık 1.5 mol H_2O , Cl ve Br atomlarının ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Buldurun ve ark., 2022; Layek ve ark., 2017). 230-550 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen ikinci basamakta yaklaşık %36.96 (hesap. %37.09) kütle kaybının yapıdan $C_{15}H_{16}O_2N$ organik kısmının ayrıldığı düşünülmektedir. 550 °C üzerindeki sıcaklıklarda ise %41.61 (hesap. %41.12) kütle kaybının geri kalan organik kısma ve metal okside ait olduğu düşünülmektedir (Abd El-Halim ve ark., 2018; Nagesh ve ark., 2015). Bu değerlerde sentezlenen komplekslerin önerilen yapılarının uygunluğunu göstermektedir. Yapılan çalışma literatürdeki çalışmalar ile uyum halindedir (Buldurun, 2020; Savcı ve ark., 2021, Buldurun ve ark., 2019).

Schiff bazlarına (L^1 , L^2) ait komplekslerde klor iyonlarının koordinasyon küresinin içinde veya dışında olduğu 0.1 M $AgNO_3$ çözeltisi kullanılarak tespit edilmiştir. Yapılan analizlerde L^2 ligandına ait Ru(II) kompleksinde beyaz renkli çökelek gözlenmesi, Cl iyonlarının koordinasyon küresinin dışında olduğunu göstermiştir (Abu-El-Wafa ve ark., 2005).

Kütle spektroskopisi analiz sonuçlarından sentezlenen metal komplekslerinin istenen moleküler ağırlıklar ile uyumlu olduğu gözlemlendi. Kütle spektrumları, Schiff bazı ligand-metal(II) komplekslerinin oluşumunu belirleyen moleküler iyon pikleri görülmektedir.

4.1 Hidrojen Transfer Reaksiyonu

Hidrojen kaynağı ve katalizör kullanılarak, çoklu bağların indirgenmesi yöntemi hidrojen transfer reaksiyonu veya transfer hidrojenasyon olarak tanımlanır. Hidrojen transfer reaksiyonu organik bileşiklerin sentezinde kullanılan oldukça önemli reaksiyonlardır. Organik bileşiklere hidrojen eklenmesi yöntemidir. Hidrojenasyon özellikle alkenler, alkinler, ketonlar ve nitriller ve alkinler gibi doymamış organik bileşikler için çokça tercih edilen bir tepkimedir.



Şekil 4.1 Hidrojen transfer tepkimesi

Sentezlenen her iki Schiff bazına ait Ru(II) komplekslerinin ($\text{L}^1\text{-Ru}$, $\text{L}^2\text{-Ru}$) ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında katalitik aktiviteleri araştırıldı. Bu metotta optimum şartları elde etmek için sıcaklık, baz ve zaman parametreleri ayrı ayrı incelendi. Oda sıcaklığında verimin çok düşük olduğu tespit edildi. Dolayısıyla çözücü olarak kullanılan *i*-propanol de 82 °C sıcaklık uygulandı. Çeşitli bazlar denenerek en iyi bazın KOH olduğu görüldü. Optimum şartlar 4 saat süresince 82 °C'de 0.01 mmol katalizör kullanılarak %90 verim sağlanmıştır (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1 Hidrojen transfer reaksiyonu için optimizasyon şartları

Deney no	Baz	Süre (s)	Verim (%)
1	NaOH	6	64
2	Cs_2CO_3	6	47
3	KOH	6	95
4	NaO^iPr	6	42
5	K_2CO_3	6	49
6	KOBU^t	6	35
7	-	6	-
8	KOH	5	95
9	KOH	4	95
10	KOH	3	76

11	KOH	4	95*
12	KOH	4	95
13	KOH	4	18**

Reaksiyon şartları: 4-bromobenzofenon (2.5 mmol), Ru(II) komp.(L¹Ru) (0.01 mmol), KOH (2.5 mmol), *i*-PrOH (3 mL), 4 s, ve 82 °C. *Kataliz miktarı(Ru(II) komp. (0.02 mmol)). **Katalizör kullanılmadığında.

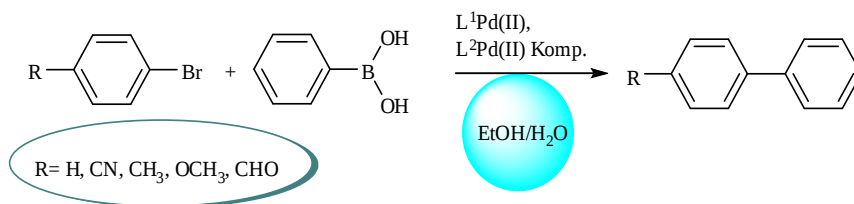
Ru(II)-Schiff bazı kompleksleri (L¹Ru, L²Ru) katalizörlüğünde 4-bromoasetofenon, 4-metoksiasetofenon, 3-metoksiasetofenon, benzofenon ve pentametilasasetofenon keton türevleri izopropanol varlığında hidrojen transfer tepkimesindeki katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Substratlar incelendiğinde %86-95 oranlarında yüksek verimle katalitik aktivite gerçekleştiği görülmüştür (Çizelge 4.2). Substratların elektronik yapıları incelendiğinde elektron çekici ve elektron verici grupların varlığı katalitik aktiviteyi önemli derecede etkilemediği görülmektedir. Ayrıca ketonların yapısında bulunan süstitüye grupların konumlarının yapının aktivitesi üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Bu yüksek verimlerin Ru(II) komplekslerinin yapılarında bulunan azot, oksijen, kükürt donör atomlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca ligandtaki fonksiyonel grupların yapısı ve elektronik özelliklerinin katalitik aktiviteyi önemli derecede etkilediği görülmüştür.

Çizelge 4.2 Hidrojen transfer tepkimesinde Ru(II) kompleksinin katalitik etkinlikleri

Deney no	Ru komp.	Keton	Ürün	Verim%
1	1			86
2	2			88
3	1			90
4	2			93
5	1			94
6	2			95
7	1			87
8	2			85
9	1			95
10	2			93

Reaksiyon şartları: Benzofenon (2.5 mmol), Ru(II) komp. (0.01 mmol), KOH (2.5 mmol), *i*-PrOH (3 mL), 4 s, and 82 °C.

4.2 Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi



Şekil 4.2 Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonu

Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonunda optimum şartları sağlamak için baz (NaOH, K₂CO₃, KOH, KOBu^t ve Cs₂CO₃), çözücü (inorganik ve organik çözücüler), sıcaklık ve zaman parametreleri kullanılmıştır. Yapılan çeşitli denemeler sonucunda en iyi bazın K₂CO₃, en iyi çözücü EtOH/H₂O (1/3) karışımı olduğu ve 80 °C sıcaklıkta 2 saatte %97 verimle tepkimenin gerçekleştiği görülmüştür. Çizelge 4.3 incelendiğinde herhangi baz kullanılmadığında tepkimenin çok düşük verimle gerçekleştiği reaksiyon süresinin maksimum 6 saatten başlanarak 2 saatte en yüksek verimin elde edildiği görülmüştür. Ayrıca tepkimenin oda şartlarında gerçekleşmediği ve katalizör yüklemesinin katalitik verimliliği arttırmadığı da tespit edilmiştir.

Çizelge 4.3 Suzuki-Miyaura reaksiyonları için optimizasyon reaksiyon şartları

Deney no	Baz	Sıcaklık	Süre (s)	Verim (%)
1	Cs ₂ CO ₃	80	6	48
2	NaOH	80	6	57
3	KOH	80	6	58
4	K ₂ CO ₃	80	6	100
5	KOBu ^t	80	6	51
6	-	80	6	-
7	K ₂ CO ₃	80	4	97
8	K ₂ CO ₃	80	3	97
9	K ₂ CO ₃	80	2	97
10	K ₂ CO ₃	80	2	97*
11	K ₂ CO ₃	25	2	57

Reaksiyon şartları: Fenil boronik asit (3 mmol), brombenzen (2 mmol), baz (4 mmol), katalizör (0.01 mmol), EtOH/H₂O (4 mL), 2 s ve 80 °C. *Kataliz miktarı (Pd(II) komp. (0.02 mmol)).

Suzuki-Miyaura C-C eşleşme reaksiyonunda optimum şartları sağlandıktan sonra reaksiyon koşulları oda sıcaklığında denendiğinde ise verimin oldukça düştüğü tespit edilmiştir. Dolayısıyla 80 °C en uygun sıcaklık olduğu tespit edilmiştir.

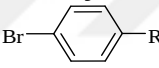
Çizelge 4.4 Suzuki-Miyaura tepkimeleri için optimizasyon koşulları

Deney no	Çözücü	Süre (s)	Verim (%)
1	<i>i</i> -PrOH	6	59
2	Etanol	6	72
3	Metanol	6	61
4	Toluen	6	41
5	Asetonitril	6	36
6	THF	6	53
7	DMF	6	45
8	1,2-Dioksan	6	55
9	<i>i</i> -PrOH+H ₂ O	6	66
10	EtOH/Su	6	100
11	EtOH/Su	4	100
11	EtOH/Su	2	100

Reaksiyon şartları: Fenil boronik asit (3 mmol), brombenzen (2 mmol), baz (4 mmol), katalizör (0.01 mmol), EtOH/H₂O (4 mL), 2 s ve 80 °C.*Kataliz miktarı (Pd(II) komp. (0.02 mmol)).

Çizelge 4.4 incelendiğinde en iyi çözücünün çevre dostu, toksik olmayan ve ekonomik seçim olan etanol-su karışımı olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.5 Pd(II) kompleksleri katalizliğünde Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimesi

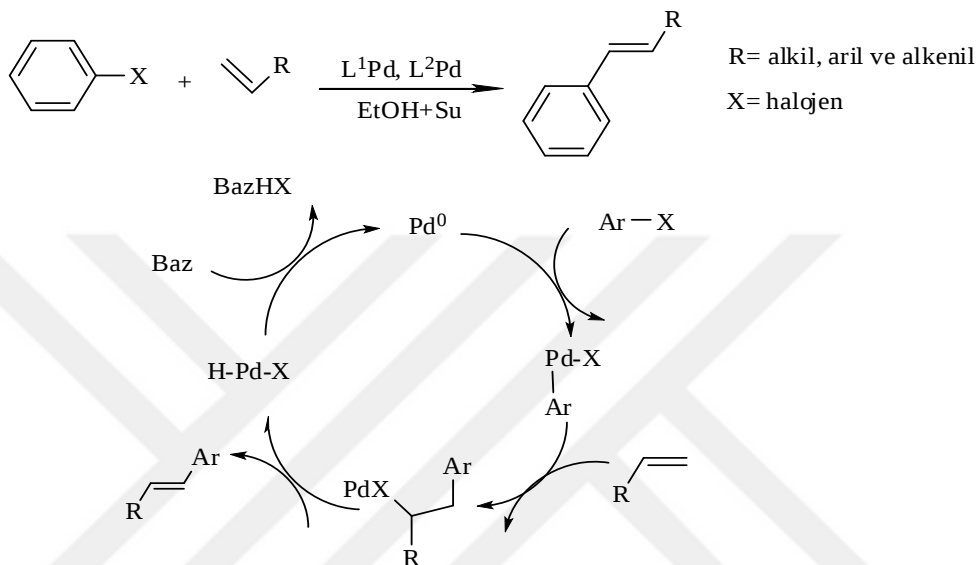
Deney no	Pd(II) komp.	Aril halojenürler 	Süre (s)	Sıcaklık (°C)	Verim (%)
1	1	CN	2	80	100
2	2				100
3	1	CHO	2	80	100
4	2				97
5	1	OCH ₃	2	80	78
6	2				88
7	1	CH ₃	2	80	66
8	2				75
9	1	H	2	80	97
10	2				95

Her iki Pd(II) kompleksinin (L¹-Pd, L²-Pd) %66-100 gibi oldukça yüksek katalitik aktivite sağladıkları görülmüştür. Aril halojenürler incelendiğinde en düşük verimin 4-bromotoluen kullanıldığında elde edildiği görülmüştür. Bu da substrat üzerinde elektro salıcı metil grubunun varlığının katalitik aktiviteyi düşürdüğü ve böylelikle her iki katalizöründe nispeten aktivitelerini etkiledikleri görülmüştür (Çizelge 4.5). En iyi verimin 4-bromoasetonitril kullanıldığında elde edildiği görülmüştür bu da yapı aktivite açısından her iki kompleksin aktivitelerinin çok yüksek olmasında hem yapılarının hem de substrattaki CN grubundaki doymamış bağların varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Genel olarak her iki katalizörün yapısal özellikleri (elektronik ve sterik) katalitik verimliliğin artırılmasında birbirine çok yakın olmaları ligandın yapısında bulunan ONS atomları ve aromatik halkaların yapılarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.3 Mizoroki-Heck Eşleşme Tepkimesi

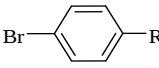
Mizoroki-Heck eşleşme tepkimesi olefinlerin çeşitli aril halojenürler ile paladyum katalizörlüğünde en önemli C-C eşleşme tepkimelerinden biridir.



Şekil 4.3 Mizoroki-Heck eşleşme tepkimesi olefinlerin aril halojenürler ile paladyum katalizörlüğünde C-C eşleşme tepkime

Mizoroki-Heck eşleşme tepkimesinde substrat olarak *p*-bromoaril halojenürler (4-bromobenzonitril, 4-bromobenzaldehit, 4-bromoasetofenon, 4-bromoanisol ve bromobenzen) kullanılarak yukarıda verilen Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimesindeki eşleşme koşulları ile aynı sonuçları vermiştir.

Çizelge 4.6 Pd(II) kompleksleri katalizörlüğünde Mizoroki-Heck eşleşme reaksiyonu

Deney no	Pd(II) komp	Aril halojenürler 	Süre (s)	Sıcaklık (°C)	Verim (%)
1	1	CN	2	80	73
2	2	CN	2	80	72
3	1	CHO	2	80	77
4	2	CHO	2	80	75
5	1	OCH ₃	2	80	71
6	2	OCH ₃	2	80	73
7	1	CH ₃	2	80	77
8	2	CH ₃	2	80	74
9	1	H	2	80	79
10	2	H	2	80	81

Reaksiyon şartları: Stiren (3 mmol), brombenzen (2 mmol), baz (4 mmol), katalizör (0.01 mmol), EtOH/H₂O (4 mL), 2 s ve 80 °C. *Kataliz miktarı (Pd(II) komp. (0.02 mmol)).

%71-81 oranlarında iyi derecede katalitik aktivite sağladıkları görülmüştür. Substrat olarak kullanılan aril halojenürlerin üzerinde bulunan farklı fonksiyonel grupların birbirine çok yakın katalitik aktivite verdikleri görülmektedir. En iyi verimin %79-81 oranında brombenzen kullanılarak sağladığı görülmektedir. Substratlar üzerinde herhangi bir sübstitüentin olmaması katalitik aktiviteyi arttırması katalizörlerin yapısal özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Literatür ile karşılaştırıldığında her iki kompleksin yapı aktivite açısından oldukça aktif olmaları yapılarında bulunan ligandın yapısal ve elektronik özelliklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Çizelge 4.6).

Schiff bazı liganlarının elektronik yapısı katalizör olarak kullanılan her iki paladyum komplekslerinin aktivitelerini önemli ölçüde artırdığı görülmüştür. Paladyum komplekslerinin katalitik aktivitesi, aril bromürlerin fenilboronik asit ile Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonunda da değerlendirildi. Her iki katalizör için makul reaksiyon sürelerinde (2 saat) 0.01mol katalizör eklenmesi ile yüksek seçicilik ve dönüşüm elde edildi. Ligand ve kompleks sentezinin basitliği ve ligand yapısının kolay modifikasyonu göz önüne alındığında, komplekslerin reaktivitesinde ve çok yönlülüğünde oldukça etkili olduğu ve bu alanda yeni katalizör türlerinin tasarım ve sentezine öncülük ederek daha fazla gelişmenin elde edilebileceğini tahmin ediyoruz.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Schiff bazları, reaktiviteyi kolaylaştıran yeni ligand seçenekleri sağladıkları ve metal kompleksleri kolay ayarlayabildikleri ve köklü araştırma alanlarından birini temsil ettikleri için koordinasyon kimyasında uzun süredir ilgi görmektedir. Analitik, farmasötik, organik, biyoinorganik ve metal katalizde olduğu kadar malzeme bilimindeki sayısız kullanımlarından dolayı, Schiff bazlarına ve bunların metal komplekslerine olan ilgi sürekli artmaktadır. Bu uygulamaların temelinde Schiff bazlarının çeşitli metal iyonları ile bağlanabilen bir azometin grubuna sahip olması yatmaktadır. Çok dişli Schiff bazlarının ve ilgili metal komplekslerinin erişilebilirliğini ve basitliğini kabul ederek, bu bileşiklerin kataliz, enerji malzemeleri, supramoleküler kimya, elektrokimya, manyetizma, nanobilim ve biyolojik uygulamalar gibi çeşitli alanlarda uygulamalarını en üst düzeye çıkarmak ve geliştirmek amacıyla yapı-aktivite bağlantılarını anlayabilmek önemlidir. Bu çalışma, geçiş metalleri tarafından tasarlanan komplekslerin sentez prosedürlerini ve ilgi çekici yapılarını açıklamanın yanı sıra, farklı N ve O donör atomlarına sahip salisilaldehit ve türevlerinden elde edilen bi, tri ve tetradentat Schiff bazlarının ve bunların geçiş metal iyonları ile komplekslerinin önemini vurgulamaktır.

Schiff bazı ligandları başlangıç reaktiflerinin ulaşılabilirliği, kolay ve ayarlanabilir yapısı, çevre dostu olması, geniş bir yelpazede kullanım alanlarına sahip olması ve metal komplekslerin daha kararlı ve seçici olması nedeniyle yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Schiff bazı Pd(II) ve Ru(II) metal kompleksleri özellikle Mizoroki-Heck, Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme tepkimelerinde ve ketonların hidrojen transfer tepkimelerinde de etkili katalizörler olarak kullanılmaktadır. Bu metal komplekslerinin NHC ve fosfin tipi komplekslerin aksine hava ve neme duyarlı olmaları ve renkli olmaları ayrıca avantaj kazandırmaktadır. Bu çalışmada spektroskopik veriler Schiff bazı ligandların (L^1 , L^2) Co(II), Pd(II) ve Ru(II) metal iyonları ile koordinasyon yeteneğini açıkça doğrulamış ve Pd(II) komplekslerinin Suzuki-Miyaura ve Mizoroki-Heck eşleşme reaksiyonunda ve Ru(II) komplekslerinin de ketonların hidrojen transfer tepkimelerinde iyi derecede katalitik aktivite sergiledikleri sonucuna varılmıştır.

Bu çalışmada sentezlenen Schiff bazları ve metal kompleksleri; organik sentez, katalizör, polimer stabilizatörlerinde boya ve pigment, başlangıç materyalleri ve ara maddeler olarak kullanılabilirler.

6. KAYNAKLAR

- Abou-Melha, K.S. 2008. Transition metal complexes of isonicotinic acid (2-hydroxybenzylidene)hydrazide, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 70, 162-170.
- Abu-El-Wafa, S., El-Wakiel, N., Issa, R., Mansour, R. 2005. Formation of novel mono- and multi-nuclear complexes of Mn(II), Co(II) and Cu(II) with bis azo-dianils containing the pyrimidine moiety: Thermal, magnetic and spectral studies, *Journal of Coordination Chemistry*, 58(8), 683-694.
- Acharya, S. Maji, M. Purkait, K. Gupta, A. Mukherjee, A. 2019. Synthesis, Structure, Stability, and Inhibition of Tubulin Polymerization by RuII-p-Cymene Complexes of Trimethoxyaniline-Based Schiff Bases, *Inorganic Chemistry*, 58(14), 9213-9224.
- Adeola, A., Gabriel, A., Kolawole ve Ayorinde, Nejo, O. 2010. Synthesis, characterization, antibacterial, and thermal studies of unsymmetrical Schiffbase complexes of cobalt(II), *Journal of Coordination Chemistry*, 63:24, 4398-4410.
- Adır, A. (2016), “Dalı Süstitüe tiyazol türevinin elektrokimyasal davranışının incelenmesi ve katı elektrot yüzeyinde sensör elektrot olarak uygulamaları”, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Konya, 50-94.
- Agrahari, B., Layek, S., Anuradha, Ganguly, R., Pathak, D.D. 2017. Synthesis, crystal structures, and application of two new pincer type palladium(II)-Schiff base complexes in C-C cross-coupling reactions, *Inorganica Chimica Acta*, 471, 345-354.
- Akdeniz, A., Turan, N. 2023. Synthesis, characterization, Suzuki-Miyaura and Mizoroki-Heck cross-coupling reactions of Schiff base-Pd(II) complexes, *Journal of Molecular Structure*, 1287, 135724.
- Al Zoubi, W., Ko, YG. 2017. Schiff base complexes and their versatile applications as catalysts in oxidation of organic compounds: part I. *Applied Organometallic Chemistry*, 31, e3574.
- Alkabli, J., Hassan, Y.A., Khedr, A.I., Elshaarawy, R.F., Nasr, A.M. 2021. Co-delivery of imidazolium Zn(II) salen and Origanum Syriacum essential oil by shrimp chitosan nanoparticles for antimicrobial applications, *Carbohydrate Polymers*, 260, 117834.
- Andrews, M.J., Brunen, S., McIntosh, R.D., Mansell, S.M. 2023. Preformed Pd(II) catalysts based on monoanionic [N,O] ligands for Suzuki-Miyaura cross-coupling at low temperature, *Catalysts*, 13(2), 303.
- Aranda, B., Valdebenito, G., Parra-Melipán, S., López, V., Moya, S., Vega, A., Aguirre, P. 2022. Hydrogenation of imines catalyzed by ruthenium(II) complexes containing phosphorus-nitrogen ligands via hydrogen transfer reaction, *Molecular Catalysis*, 526, 112374.
- Bacchi, A., Pelagatti, P., Pelizzi, C., Rogolino, D. 2009. Diastereomeric half-sandwich Ru(II) cationic complexes containing amino amide ligands. Synthesis, solution properties, crystal structure and catalytic activity in transfer hydrogenation of acetophenone, *Journal of Organometallic Chemistry*, 694(19), 3200-3211.

- Boulechar, C., Ferkous, Hana., Delimi, Amel., Djedouani, Amel., Kahlouche, A., Boublia, A., Darwish, A.S., Lemaoui, T., Verma, Rajesh., Benguerba, Y. 2023. Schiff bases and their metal Complexes: A review on the history, synthesis, and applications, *Inorganic Chemistry Communications*, 150, 110451.
- Buldurun, K. 2020. Synthesis, characterization, thermal study and optical property evaluation of Co(II), Pd(II) complexes containing Schiff bases of thiophene-3-carboxylate ligand, *Journal of Electronic Materials*, 49(3), 1935-1943.
- Buldurun, K., Özdemir, M. 2019. Ruthenium(II) complexes with pyridine-based Schiff base ligands: Synthesis, structural characterization and catalytic hydrogenation of ketones, *Journal of Molecular Structure*, 127266.
- Buldurun, K., Sarıdağ, T. 2023. Synthesis of Pd⁺ complexes of Schiff bases containing methyl 2-amino-6-benzyl-4,5,6,7-tetrahydrothieno[2,3-c]pyridine-3-carboxylate and spectral and catalytic activities, *Journal of Molecular Structure*, 1273, 134278.
- Buldurun, K., Turan, N., Savcı, A., Alan, Y., Colak, N. 2022. Synthesis, characterization, X-ray diffraction analysis of a tridentate Schiff base ligand and its complexes with Co(II), Fe(II), Pd(II) and Ru(II): Bioactivity Studies, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 41(8), 2635-2649.
- Buldurun, K., Turan, N., Savcı, A., Çolak, N. 2019. Synthesis, structural characterization and biological activities of metal(II) complexes with Schiff bases derived from 5-bromosalicylaldehyde: Ru(II) complexes transfer hydrogenation, *Journal of Saudi Chemical Society*, 23 (2), 205-214.
- Camp, C., Chatelain, L., Mougél, V., Pécaut, J., Mazzanti, M. 2015. Ferrocene-based tetradentate Schiff bases as supporting ligands in uranium chemistry, *Inorganic Chemistry*, 54 (12), 5774-5783.
- Carrión, M. C., Sepúlveda, F., Jalón, F. A., Manzano, B. R., Rodríguez, A. M. 2009. Base-Free Transfer Hydrogenation of Ketones Using Arene Ruthenium(II) Complexes, *Organometallics*, 28(13), 3822-3833.
- Chaurasia, M., Tomar, D., Chandra, S. 2019. Synthesis, spectral characterization, and DNA binding studies of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of Schiff base 2-((1H-1, 2, 4-triazol-3-ylimino) methyl)-5-methoxyphenol, *Journal of Molecular Structure*, 1179, 431-442.
- Chaviara, A.T., Christidis, P.C., Papageorgiou, A., Chrysogelou, E., Hadjipavlou-Litina, D.J., Bolos, C.A. 2005. In vivo anticancer, anti-inflammatory, and toxicity studies of mixed-ligand Cu(II) complexes of dien and its Schiff dibases with heterocyclic aldehydes and 2-amino-2-thiazoline. Crystal structure of [Cu(dien)(Br)(2a-2tzn)](Br)(H₂O), *Journal of inorganic biochemistry*, 99 (11), 2102-2109.
- Clarke, R.M., Storr, T. 2014. The chemistry and applications of multimetallic salen complexes, *Dalton Transactions*, 43(25), 9380-9391.
- Constable, E.C., Housecroft, C.E. 2013. Coordination chemistry: the scientific legacy of Alfred Werner, *Chemical Society Reviews*, 42(4), 1429-1439.
- Cozzi, P.G. 2004. Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects, *Chemical Society Reviews*, 33 (7), 410-421.

- Dayan, S., Cetin, A., Arslan, N.B., Özpozan, N. K., Özdemir, N. and Dayan, O. 2015. Palladium (II) complexes bearing bidentate pyridyl-sulfonamide ligands: Synthesis and catalytic applications, *Polyhedron*, 85, 748-753.
- de Moura, A., Júnior, J., Carvalho, A., Caires, F. 2022. Green synthesis of a Schiff base ligand and its Co(II), Cu(II) and Zn(II) complexes: thermoanalytical and spectroscopic studies, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 147, 11093–11106.
- Devi, J. Kumar, S. Kumar, B. Asija, S. Kumar, A. 2022. Synthesis, structural analysis, in vitro antioxidant, antimicrobial activity and molecular docking studies of transition metal complexes derived from Schiff base ligands of 4-(benzyloxy)-2-hydroxybenzaldehyde, *Research Chemical Intermediates*, 48, 1541–1576.
- Dhar, D.N., Taploo, C.L. 1982. Schiff bazları ve uygulamaları, *Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Dergisi*, 41, 501-506.
- Dholakiya, P.P., Patel, M.N. 2004. Metal complexes: preparation, magnetic, spectral, and biocidal studies of some mixed-ligand complexes with Schiff bases containing NO and NN donor atoms, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 34(3), 553-563.
- Durmus, S., Atahan, A., Zengin, M. 2011. Synthesis, characterization and electrochemical behavior of some Ni(II), Cu(II), Co(II) and Cd(II) complexes of ONS type tridentate Schiff base ligand, *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 84, 1-5.
- Durmuş, S. (2001). “Heterotrinükleer geçiş metalleri komplekslerinin hazırlanması ve yapılarının incelenmesi”, Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara Üniversitesi, 139.
- Elkanzi, N., Hrichi, H., Salah, H., Albqmi, M., Ali, M.J., Abdou, A. 2023. Synthesis, physicochemical properties, biological, molecular docking and DFT investigation of Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of the 4-[(5-oxo-4,5-dihydro-1,3-thiazol-2-yl)hydrazono]methyl}phenyl 4-methylbenzenesulfonate Schiff-base ligand, *Polyhedron*, 230, 116219.
- Ereshanaik, Prabhakara, M., Bhojya Naik, H.S., Kirthan, B.R., Kumaraswamy, H.M., Jain, S. 2022. DNA interaction studies of Cu(II), Co(II), and Ni(II) chelates derived from Schiff base ligand, *Journal of the Indian Chemical Society*, 99, 100288.
- Fabrizzi, L. 2020. Beauty in chemistry: making artistic molecules with Schiff bases, *The Journal of Organic Chemistry*, 85(19), 12212-12226.
- Fathalla, E.M., Abu-Youssef, M.A.M., Sharaf, M.M., El-Faham, A., Barakat, A., Haukka, M., Soliman, S.M. 2023. Synthesis, X-ray structure of two hexa-coordinated Ni(II) complexes with s-triazine hydrazine Schiff base ligand, *Inorganics*, 11(5).
- Fessenden, R.J., 2001, Organic chemistry, çev.ed., Uyar, T., *Güneş Kitabevi*, Ankara, Organik Kimya, Ankara, 1019.
- Gasser, G., Metzler-Nolte, N. 2012. The potential of organometallic complexes in medicinal chemistry, *Current Opinion in Chemical Biology*, 16(1-2), 84-91.

- Ghanghas, P., Choudhary, A., Kumar, D., Poonia, K. 2021. Coordination metal complexes with Schiff bases: Useful pharmacophores with comprehensive biological applications, *Inorganic Chemistry Communications*, 130, 108710.
- Gichumbi, J.M., Friedrich, H.B., Omondi, B. 2016. Solvato-polymorph of $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl(L)}]\text{PF}_6$ (L=(2, 6-dimethyl-phenyl-pyridin-2-yl) methylene amine), *Journal of Molecular Structure*, 1113, 55-59.
- Golcu A., Tümer M., Demirelli H., Wheatley R. 2005. Cd(II) and Cu(II) complexes of polydentate Schiff base ligands: synthesis, characterization, properties and biological activity, *Inorganica Chimica Acta*, 358, 1785-1797.
- Gurusamy, S., Sankarganesh, M., Revathi, N., Asha, R.N., Mathavan, A. 2023. Synthesis and structural investigation of o-Vanillin scaffold Schiff base metal complexes: Biomolecular interaction and molecular docking studies, *Journal of Molecular Liquids*, 369, 120941.
- Gündüz, T., 2005, Koordinasyon kimyası Üçüncü Baskı, *Gazi Kitabevi*, Ankara 1-10, 175-178.
- Hameed, A., Al-Rashida, M., Uroos, M., Abid Ali, S., Khan, K.M. 2017. Schiff bases in medicinal chemistry: a patent review (2010-2015), *Expert Opinion on Therapeutic Patents* 27(1), 63-79.
- Hossain, A.M.S., Méndez-Arriaga, J.M., Xia, C., Xie, J., Gómez-Ruiz, S. 2022. Metal complexes with ONS donor Schiff bases. A review, *Polyhedron*, 217, 115692.
- Karaca E.Ö. 2018. Yeni Schiff bazı bileşiklerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması, *Politeknik Dergisi*, 21(1), 245-249.
- Kargar, H., Torabi, V., Akbari, A., Behjatmanesh-Ardakani, R., Sahraei, A., Tahir, M. 2019. Synthesis, crystal structure, spectroscopic investigations, and computational studies of Ni(II) and Pd(II) complexes with asymmetric tetradentate NOON Schiff base ligand, *Structural Chemistry*, 30, 2289-2299.
- Kargar, H., Torabi, V., Akbari, A., Behjatmanesh-Ardakani, R., Tahir, M.N. 2019. Synthesis, characterization, crystal structure and DFT studies of a palladium(II) complex with an asymmetric Schiff base ligand, *Journal of Molecular Structure*, 1179, 732-738.
- Kauffman, G.B. 1959. Sophus Mads Jorgensen (1837-1914): A chapter in coordination chemistry history, *Journal of Chemical Education*, 36(10), 521.
- Kayan, C. (2004), “Bazı yeni Schiff bazı ligandların hazırlanması ve özelliklerinin spektroskopik yöntemlerle incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü, Dicle Üniversitesi*, Diyarbakır, 55.
- Keskin, E., Arslan, H. 2023. Palladium complexes containing NNN pincer type ligands and their activities in Suzuki-Miyaura cross coupling reaction, *Heliyon*, e17608.
- Keskioğlu, E., Gündüzalp, A.B., Cete, S., Hamurcu, F., Erk, B. 2008. Cr(III), Fe(III) and Co(III) complexes of tetradentate (ONNO) Schiff base ligands: synthesis, characterization, properties and biological activity, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 70(3), 634-40.
- Khan, R.A., Alterary, S.S., BinSharfan, I.I., Alsaedi, H., AlFawaz, A., Khan, M.S., Jaafar, M.H., Shi, Y., Arman, H.D., A, Ali. 2022. Piano-stool type $(\eta^6\text{-p-cymene})\text{ruthenium(II)}$ thiazole-derived motifs complexes: Synthesis, crystal

- structures, DFT studies, molecular docking and in-vitro binding studies with HSA and cytotoxicity, *Inorganica Chimica Acta*, 537,120925.
- Kılıçaslan, H. (2013), “Değişik uçlu Schiff bazlarının sentezi ve metal komplekslerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Selçuk Üniversitesi, Konya, 73.
- Kumar, K., Singh, D., Grover, V., Jain, K. 2010. Metal ion prompted macrocyclic complexes derived from indole-2, 3-dione (isatin) and O-phenylenediamine with their spectroscopic and antibacterial studies, *Acta Chimica Slovenica*, 57 (4), 775-780.
- Kumar, S., Dhar, D., Saxena, P. 2009. Applications of metal complexes of Schiff bases- A review, *Journal of Scientific & Industrial Research*, 68, 181-187.
- Kurzak, K., Kuźniarska-Biernacka, I. 1997. The spectrochemical properties of noncubic transition metal complexes in solutions. VII. angular overlap treatment of the trans-bis(salicylidene-o-aminopyridine)copper(II) complex in various solvents, *Spectroscopy Letters*, 30, 1609-1627.
- Layek, S., Anuradha, Agrahari, B., Pathak, D.D. 2017. Synthesis and characterization of a new Pd(II)-Schiff base complex [Pd(APD)2]: An efficient and recyclable catalyst for Heck-Mizoroki and Suzuki-Miyaura reactions, *Journal of Organometallic Chemistry*, 846, 105-112.
- Meena, R., Meena, P., Kumari, A., Sharma, N., Fahmi, Nighat. 2023. Schiff Bases and Their Metal Complexes: Synthesis, Structural Characteristics and Applications, *Schiff Base in Organic, Inorganic and Physical Chemistry*, (Editör) T. Akitsu. Rijeka: IntechOpen, doi.org/10.5772/intechopen.108396.
- Morris, R.H., 2006, Ruthenium and osmium, In the handbook of homogeneous hydrogenation elsevier, C. J., de Vries, J. G., Eds.; *Wiley-VCH*, New York, 45-70.
- Moya, S.A., Negrete-Vergara, C., Brown, K., Artigas, V., Fuentealba, M., Guerchais, V., Aguirre, P. 2017. Transfer hydrogenation of N-benzylideneaniline catalyzed by ruthenium complexes with pincer-type phosphorus nitrogen ligands using propan-2-ol as the hydrogen source, *Catalysis Communications*, 99, 150-153.
- Muniyappan, P., Paranthaman, V., Galmari, V. 2023. Ru(II) complexes containing NOO donors of tridentate Schiff base ligands: Synthesis, characterization, crystal structure and catalytic activity in transfer hydrogenation of ketones, *Chemistry of Inorganic Materials*, 1, 100003.
- Muthumari, S., Mohan, N., Ramesh, R. 2015. An efficient trifunctional benzhydrazone ligated Pd(II) complex for Heck reaction of aryl bromides, *Tetrahedron Letters*, 56(28), 4170-4174.
- Mülazımoğlu, A.D. (2009), “Bazı Schiff Bazlarının Sentezi, Antibakteriyel Aktivitelerinin ve Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi”, Doktora tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Selçuk Üniversitesi, Konya, 153.
- Nagalakshmi, V., Sathya, M., Premkumar, M., Kaleeswaran, D., Venkatachalam, G., Balasubramani, K. 2020. Palladium (II) complexes comprising naphthylamine and biphenylamine based Schiff base ligands: Synthesis, structure and catalytic activity in Suzuki coupling reactions, *Journal of Organometallic Chemistry*, 914, 121220.

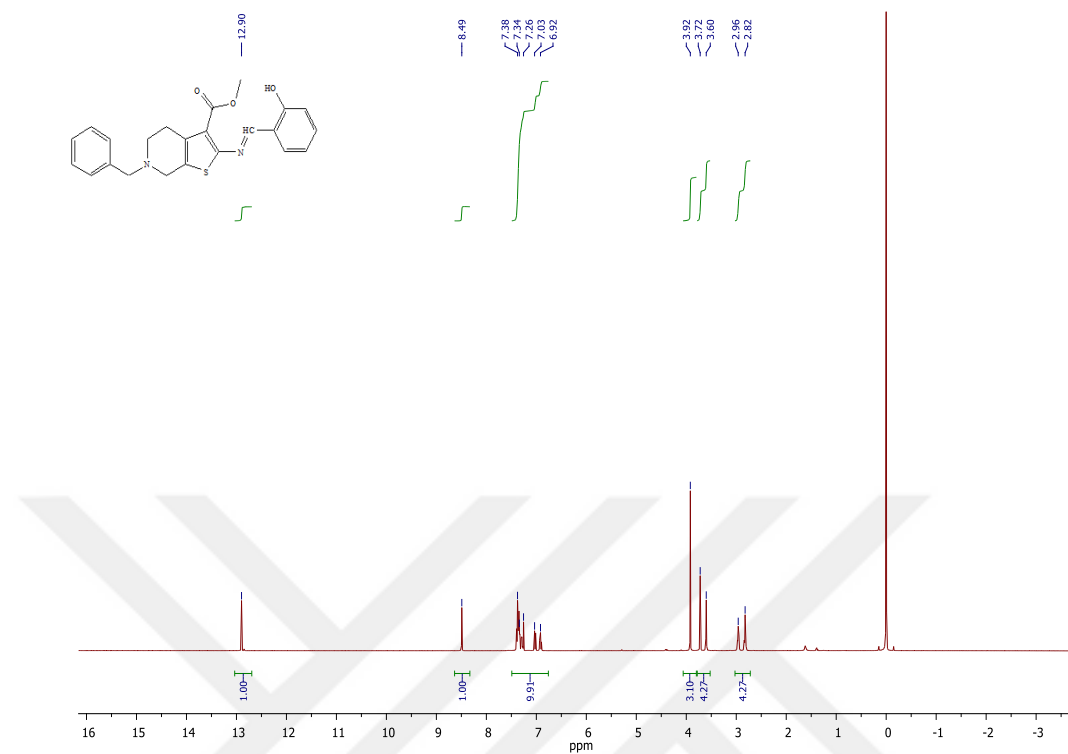
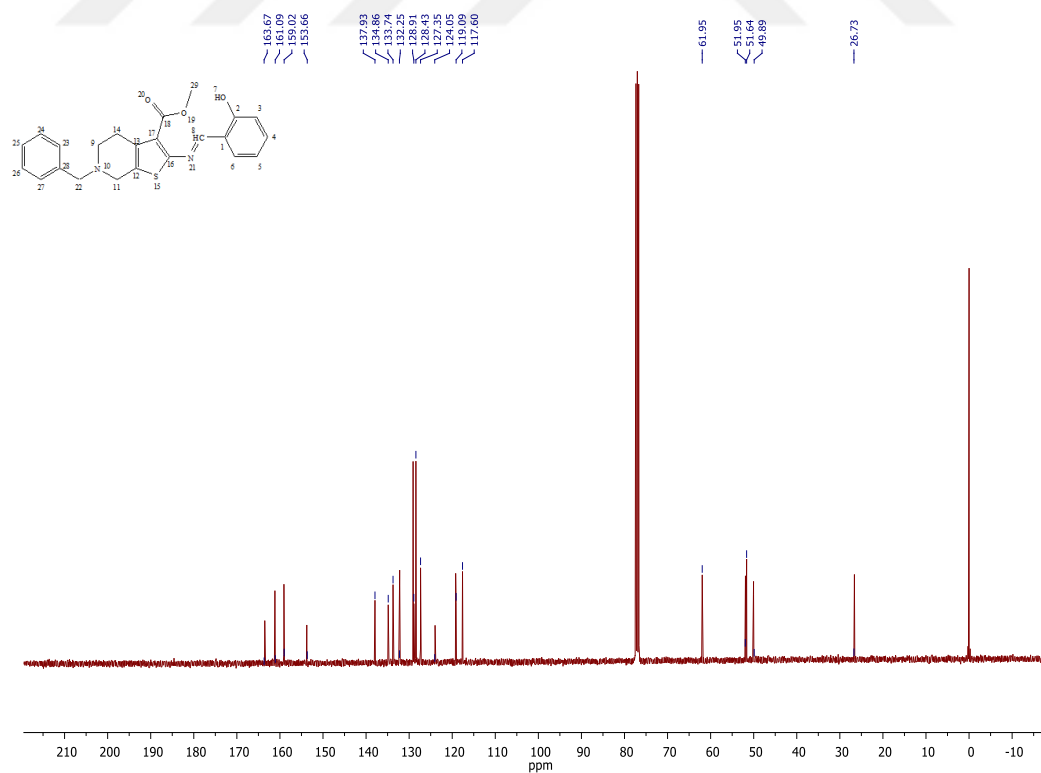
- Nagesh, G.Y., Raj, K. M., Mruthyunjayaswamy, B.H.M. 2015. Synthesis, characterization, thermal study and biological evaluation of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) complexes of Schiff base ligand containing thiazole moiety, *Journal of Molecular Structure*, 1079, 423-432.
- Nakai, M., Sekiguchi, F., Obata, M., Ohtsuki, C., Adachi, Y., Sakurai, H., Orvig, C., Rehder, D., Yano, S. 2005. Synthesis and insulin-mimetic activities of metal complexes with 3-hydroxypyridine-2-carboxylic acid, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99 (6), 1275-82.
- Nandhini, R., Krishnamoorthy, B. S., Venkatachalam, G. 2019. Binuclear halfsandwich ruthenium(II) Schiff base complexes: Synthesis, characterization, DFT study and catalytic activity for the reduction of nitroarenes, *Journal of Organometallic Chemistry*, 903, 120984.
- Oberholzer, M., Frech, C.M. 2014. Mizoroki-Heck cross-coupling reactions catalyzed by dichloro{bis[1,1',1''-(phosphinetriyl)tripiperidine]}palladium under mild reaction conditions, *Journal of Visualized Experiments*, 85, 51444.
- Özdemir, M. (2019), “Yeni Schiff bazı ligandları ve Ru (II), Pd (II) metal komplekslerin sentezi, karakterizasyonu ve katalitik aktiviteleri,”Yüksek lisans, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Muş, 91.
- Pahonțu, E., Ilieș, DC. Shova, S. Oprean, C. Păunescu, V. Olaru, OT. Rădulescu, F.Ș. Gulea, A. Roșu, T. Drăgănescu, D. 2017. Synthesis, Characterization, Antimicrobial and Antiproliferative Activity Evaluation of Cu(II), Co(II), Zn(II), Ni(II) and Pt(II) Complexes with Isoniazid-Derived Compound, *Molecules*, 22(4), 650.
- Pandiarajan, D., Ramesh, R. 2013. Ruthenium (II) half-sandwich complexes containing thioamides: Synthesis, structures and catalytic transfer hydrogenation of ketones, *Journal of Organometallic Chemistry*, 723, 26-35.
- Pfeiffer P., Breith E., Lubbe E., Tsumaki T. 1933. Tricyclische orthokondensierte nebenvolenzringe, *Annalen Der Chemie*, 503, 84-127.
- Plesch, V., Kettmann, J., Sívy, O., Svajlenova, C., Friebe, 1998. Coordination geometries and cooperative ordering effects in copper(II) complexes with tridentate Schiff base dianions—VI Structure and EPR spectra of (imidazole) (*N*-salicylidene-beta-alaninato)copper(II), *Polyhedron*. 17 539-545.
- Premkumar, M., Paranthaman, V., Venkatachalam, G. 2019. Half-sandwich ruthenium(II) Schiff base complexes: Synthesis, characterization and effective catalysts for one-pot conversion of aldehydes to amides, *Journal of Organometallic Chemistry*, 902, 120964.
- Przybylski, P., Huczynski, A., Pyta, K., Brzezinski, B., Bartl, F. 2009. Biological properties of Schiff bases and azo derivatives of phenols, *Current Organic Chemistry*, 13, 124-148.
- Qin, W., Long, S., Panunzio, M., Biondi, S. 2013. Schiff bases: A short survey on an evergreen chemistry tool, *Molecules*, 18(10), 12264-12289.
- Raja, M.U., Raja, N., Ramesh, R. 2010. Transfer hydrogenation of ketones using recyclable (η^6 -arene) ruthenium(II) naphthylazop-methyl phenolate complex, *The Open Catalysis Journal*, 3, 30-33.

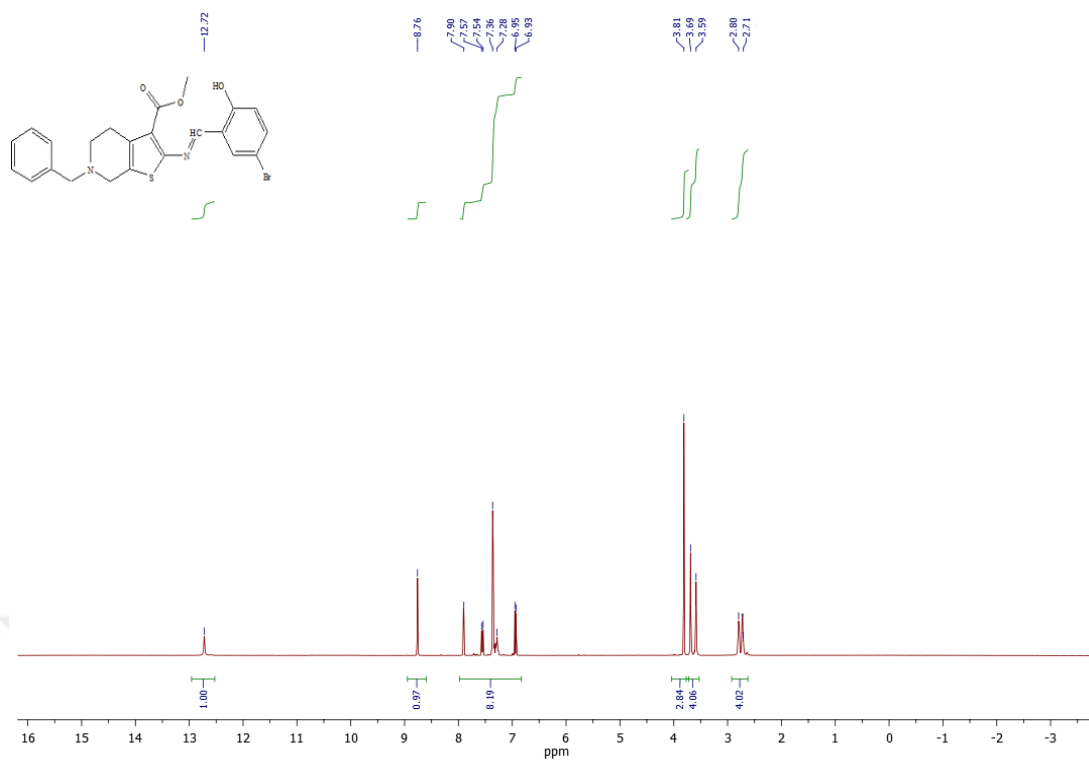
- Raja, M.U., Sindhuja, E., Ramesh, R. 2010. Arene ruthenium(II) *p*-chloroacetophenone phenylthiosemicarbazone complex mediated transfer hydrogenation of ketones, *Inorganic Chemistry Communications*, 13(11), 1321-1324.
- Rajasekaran, H., Dorairaj, P., Bhuvanesh, N., Karvembu, R. 2023. Ru(II)-*p*-cymene complexes containing hydrazone ligands catalyzed α -alkylation of ketones and one-pot synthesis of bioactive quinolines and 3-(quinolin-2-yl)-2H-chromen-2-one, *Journal of Organometallic Chemistry*, 987-988, 122622.
- Ramesh, M., Kumar, M.D., Jaccob, M., Therrien, B., Venkatachalam, G. 2018. Cyclometalated ruthenium(II) carbonyl complexes containing 2-(biphenylazo)phenolate ligands: Synthesis, structure, DFT study and catalytic activity towards oxidation and transfer hydrogenation, *Inorganica Chimica Acta*, 477, 40-50.
- Ramesh, M., Venkatachalam, G. 2019. Half-sandwich (η^6 -*p*-cymene) ruthenium(II) complexes bearing 5-amino-1-methyl-3-phenylpyrazole Schiff base ligands: Synthesis, structure and catalytic transfer hydrogenation of ketones, *Journal of Organometallic Chemistry*, 880, 47-55.
- Rosnizam, A.N., Hamali, M.A., Muhammad L.A.L., Anouar, El H., Youssef, H.M., Bahron, H., Tajuddin, A.M. 2022. Palladium(II) complexes bearing N,O-bidentate Schiff base ligands: Experimental, in-silico, antibacterial, and catalytic properties, *Journal of Molecular Structure*, 1260, 132821.
- Sarıdağ, T. (2022), “Tiyofen halkası içeren schiff bazı ligandları ve metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve katalitik etkinliklerinin incelenmesi”, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Muş Alparslan Üniversitesi, Muş, 105.
- Sarıdağ, T., Buldurun, K. 2023. New ruthenium-*p*-cymene complexes containing o-vanillin and 4-benzoxymethylbenzaldehyde Schiff base ligands; Synthesis, characterization and catalytic activity in the transfer hydrogenation of ketones, *Catalysis Letters*, doi.org/10.1007/s10562-023-04286-2.
- Satheesh, C.E., Sathish Kumar, P.N., Kumara, P.R., Karvembu, R., Hosamani, A., Nethaji, M. 2019. Half-sandwich Ru(II) complexes containing (N, O) Schiff base ligands: Catalysts for base-free transfer hydrogenation of ketones, *Applied Organometallic Chemistry*, 33, e5111.
- Savcı, A., Buldurun, K., Kırkpantur, G. 2021. A new Schiff base containing 5-FU and its metal Complexes: Synthesis, Characterization, and biological activities, *Inorganic Chemistry Communications*, 134, 109060.
- Saxena, A.K., Koacher, J.K., Tandon, J.P. 1981. Electron impact induced fragmentation studies on some diorganotin complexes of s-containing Schiff bases, *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, 17 (7), 229-233.
- Sertekin, S. (2009), “Etilendiamin içeren Ni(II), Co(II), Cu(II) komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Çukurova Üniversitesi, Adana, 64.
- Sherif, O.E. Abdel-Kader, N.S. 2018. DFT calculations, spectroscopic studies, thermal analysis and biological activity of supramolecular Schiff base complexes, *Arabian Journal of Chemistry*, 11(5), 700-713.
- Soliman, A.A., Linert, W. 2007. Invited Review Structural Features of ONS-Donor Salicylidene Schiff Base Complexes, *Monatshefte für Chemie*, 138, 175–189.

- Srivastva, Nanda, A. 2020. Stability and applications of coordination compounds, *IntechOpen*, London, 1-125.
- Štefane, B., Požgan, F. 2016. Metal-Catalysed Transfer Hydrogenation of Ketones, *Topics in Current Chemistry*, 374, 18.
- Şahin, İ. Sevim, S. Köse, M. 2022. Synthesis, characterization and catalytic transfer hydrogenation properties of Ru(II) complexes, *Transition Metal Chemistry*, 47, 77–84.
- Taha, Z.A., Ababneh, T.S., Hijazi, A.K., Al-Aqtash, S.M., Al-Momani, W.M., Mhaidat, I. 2022. Synthesis, spectral characterization, thermal, computational and antibacterial studies of lanthanide complexes with 2-fluorobenzoic acid-(5-R-2-hydroxy-benzylidene)hydrazide {R=chloro or bromo}, *Journal of Saudi Chemical Society*, 26(1), 101400.
- Thirunavukkarasu, T., Ramachandran, E., Natarajan, K., Sparkes, H. A., Saud I., Al-Resayes, Azam, M. 2023. A study on the applications of 3-amino quinoline complexes of Pd(II) as catalysts for the Suzuki-Miyaura coupling of aryl halides in aqueous and organic media, *Polyhedron*, 230, 116207.
- Tshabalala, T., Ojwach, S. 2018. Kinetics and chemoselectivity studies of hydrogenation reactions of alkenes and alkynes catalyzed by (benzoimidazol-2-ylmethyl)amine palladium(II) complexes, *Inorganica Chimica Acta*, 483, 148-155.
- Turan, N., Akdeniz, A. 2022. Synthesis, structural characterization of Schiff base ligands and their Ru(II)-*p*-cymene complexes, and catalytic activity in the transfer hydrogenation of ketones, *Catalysis Letters*, doi: 10.1007/s10562-022-04222-w.
- Turan, N., Buldurun, K., Bursal, E., Mahmoudi, G. 2022. Pd(II)-Schiff base complexes: Synthesis, characterization, Suzuki–Miyaura and Mizoroki–Heck cross-coupling reactions, enzyme inhibition and antioxidant activities, *Journal of Organometallic Chemistry*, 970-971, 122370.
- Uğur, T. (2018), “Yeni Tip Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Ağartma Katalitik Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimler Enstitüsü*, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, 72.
- Uğur, T. (2018), “Yeni tip Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve ağartma katalitik özelliklerinin incelenmesi”, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, 88.
- Vijayapritha, S., Murugan, K., Kavitha, V., Viswanathamurthi, P. 2020. Versatile formation of Ru (II) hydrazone complexes: Structure, theoretical studies and catalytic activity in α -alkylation, *Polyhedron*, 190, 114737.
- Wang, D., Astruc, D. 2015. The Golden Age of Transfer Hydrogenation, *Chemical Reviews*, 115 (13), 6621-6686.
- Waziri, I. Yusuf, T.L. Zarma, H.A. Oselusi, S.O. Coetzee, L.-C.C. Adeyinka, A.S. 2023. New palladium (II) complexes from halogen substituted Schiff base ligands: Synthesis, spectroscopic, biological activity, density functional theory, and molecular docking investigations, *Inorganica Chimica Acta*, 552, 121505.
- Wei, Y., Wu, X., Wang, C., Xiao, J. 2015. Transfer hydrogenation in aqueous media, *Catalysis Today*, 247, 104-116.

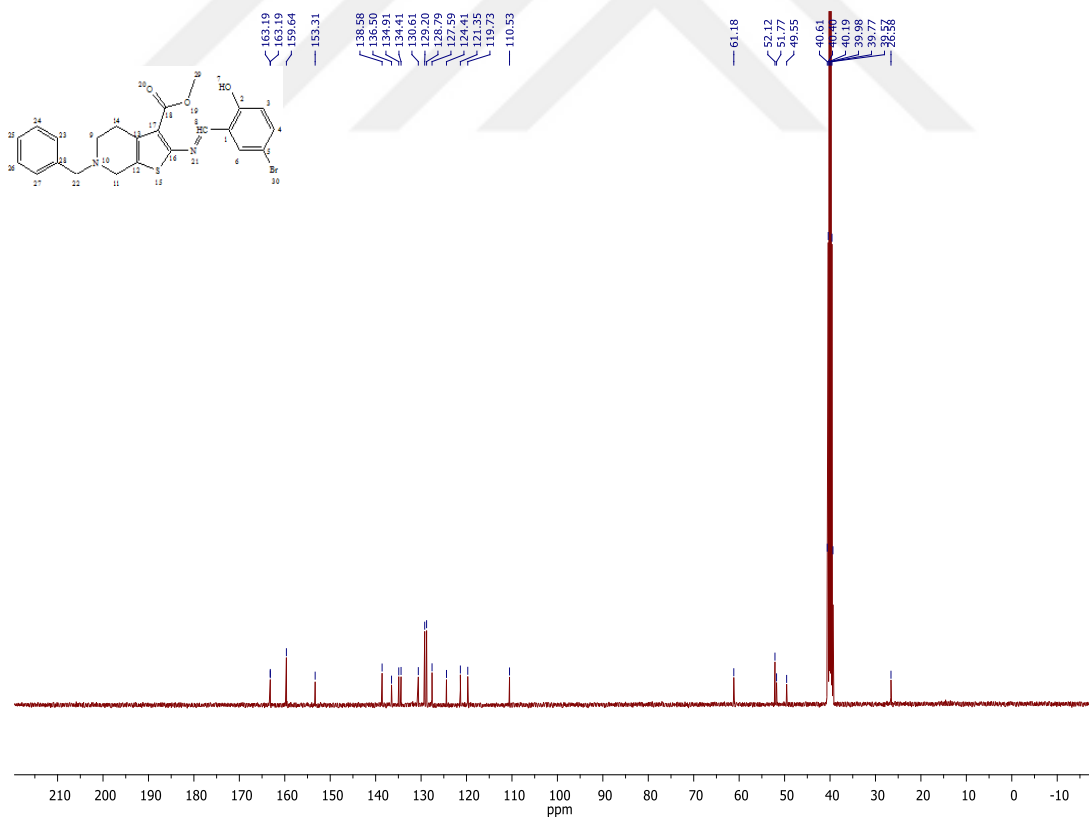
EKLER

NMR SPEKTRUMLARI

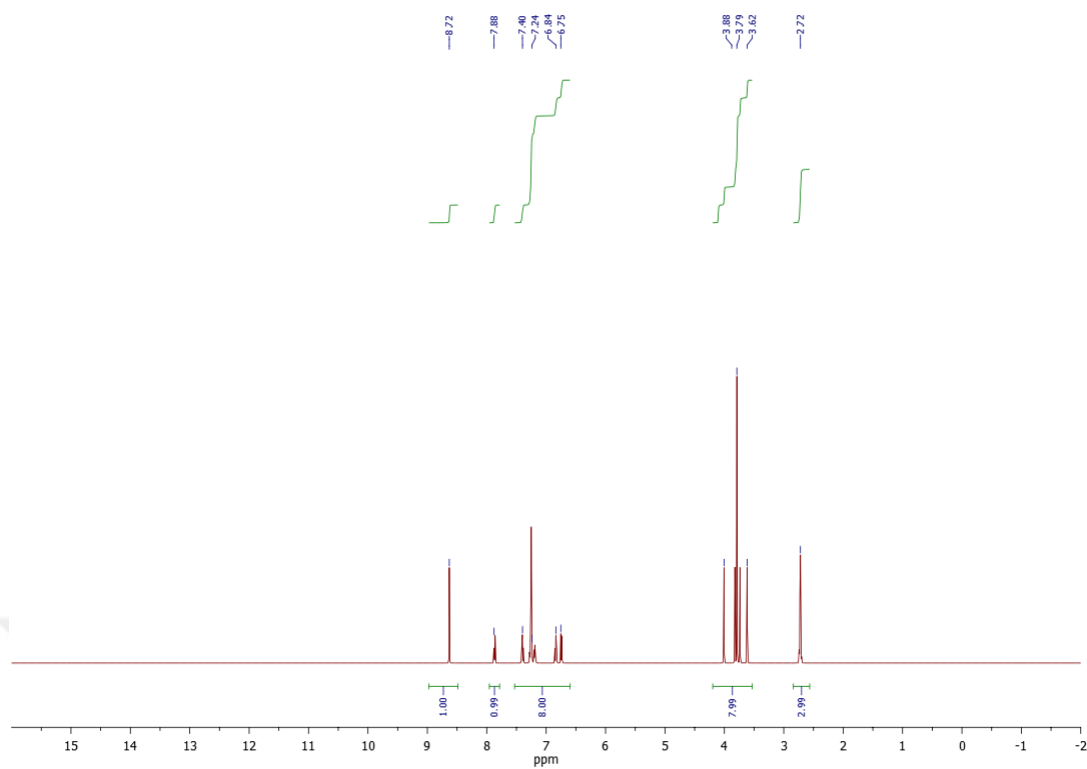
S. 1 Schiff bazı ligandı (L¹) ¹H-NMR spektrumuS. 2 Schiff bazı (L¹) ¹³C-NMR spektrumu



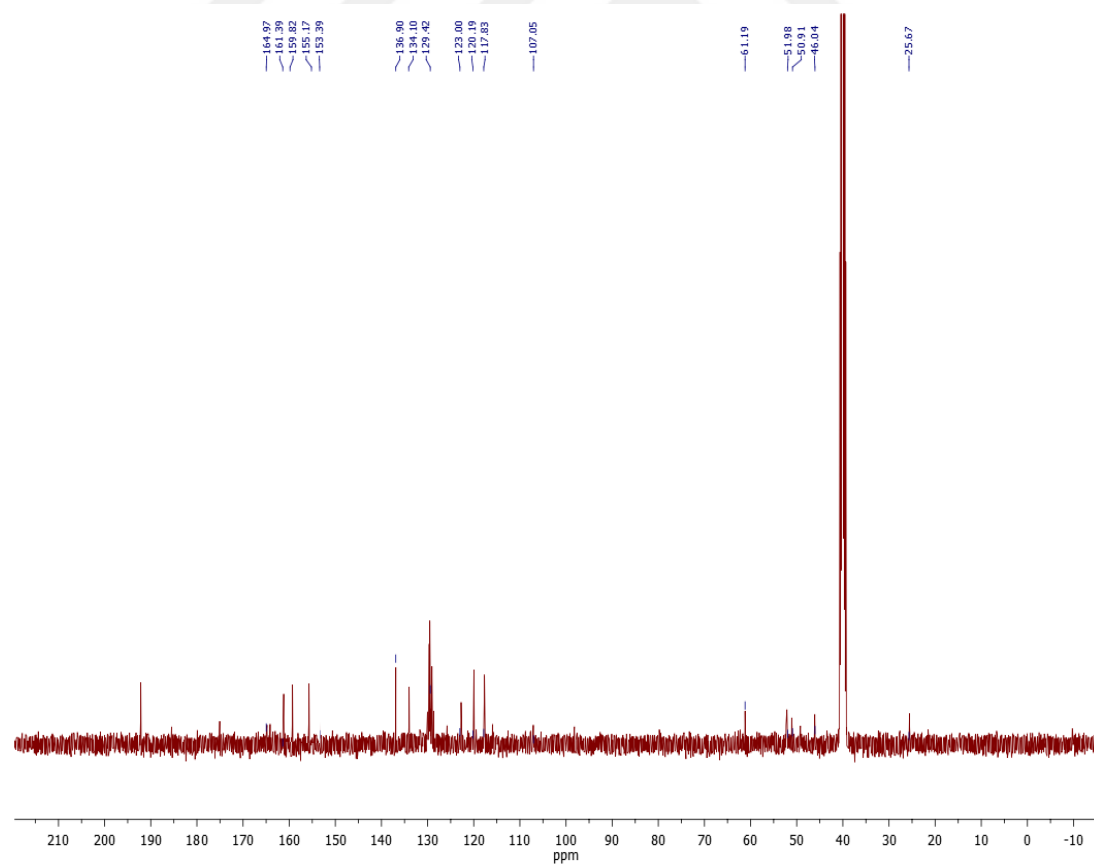
S. 3 Schiff bazı ligandı (L²) ¹H-NMR spektrumu



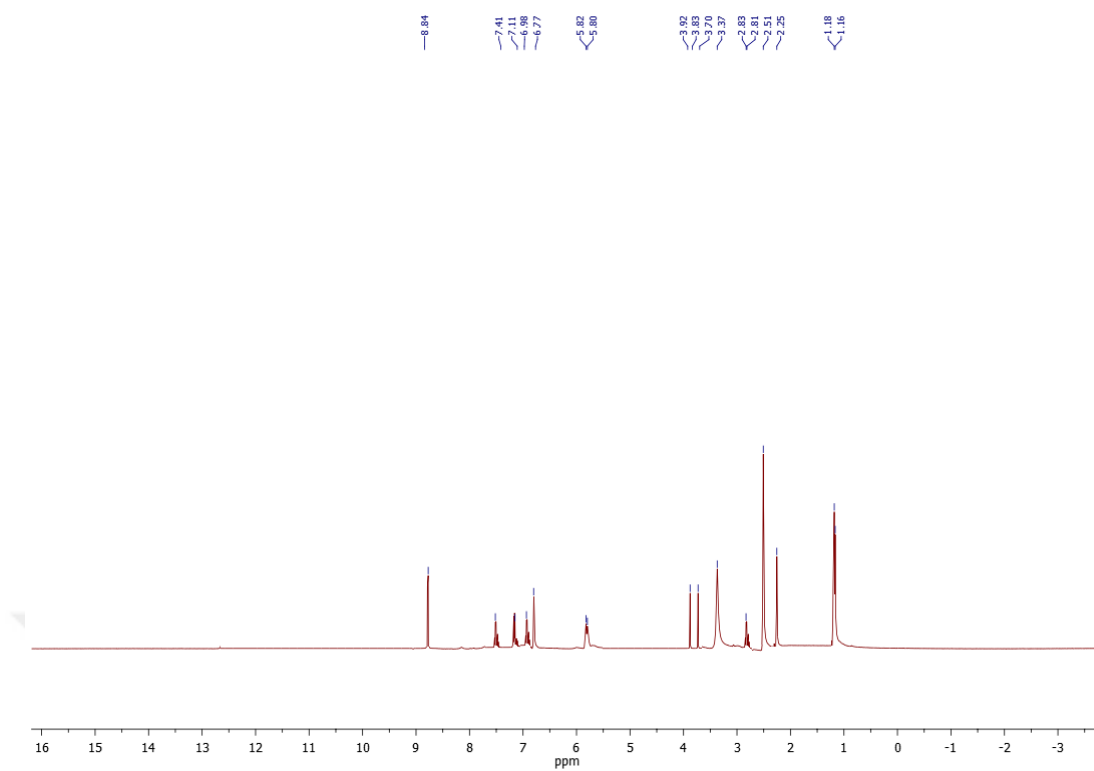
S. 4 Schiff bazı ligandı (L²) ¹³C-NMR spektrumu



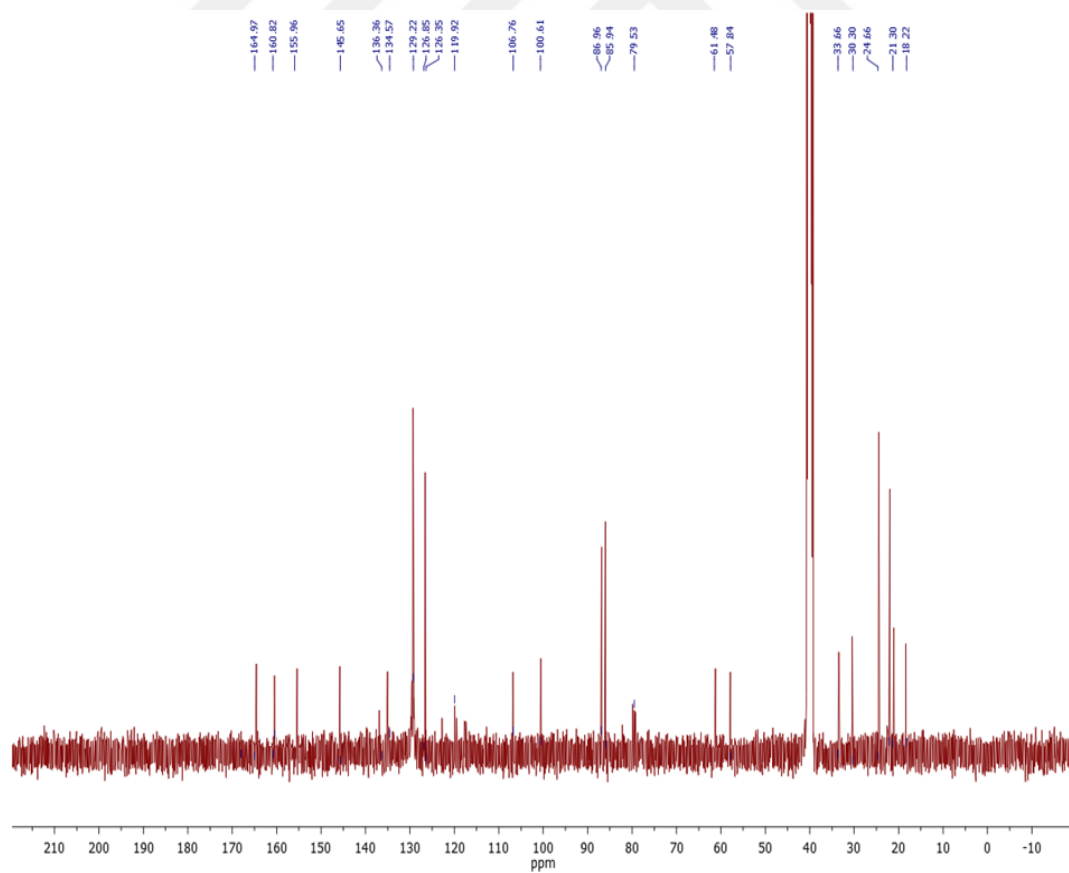
S. 5 L¹-Pd(II) kompleksinin ¹H-NMR spektrumu



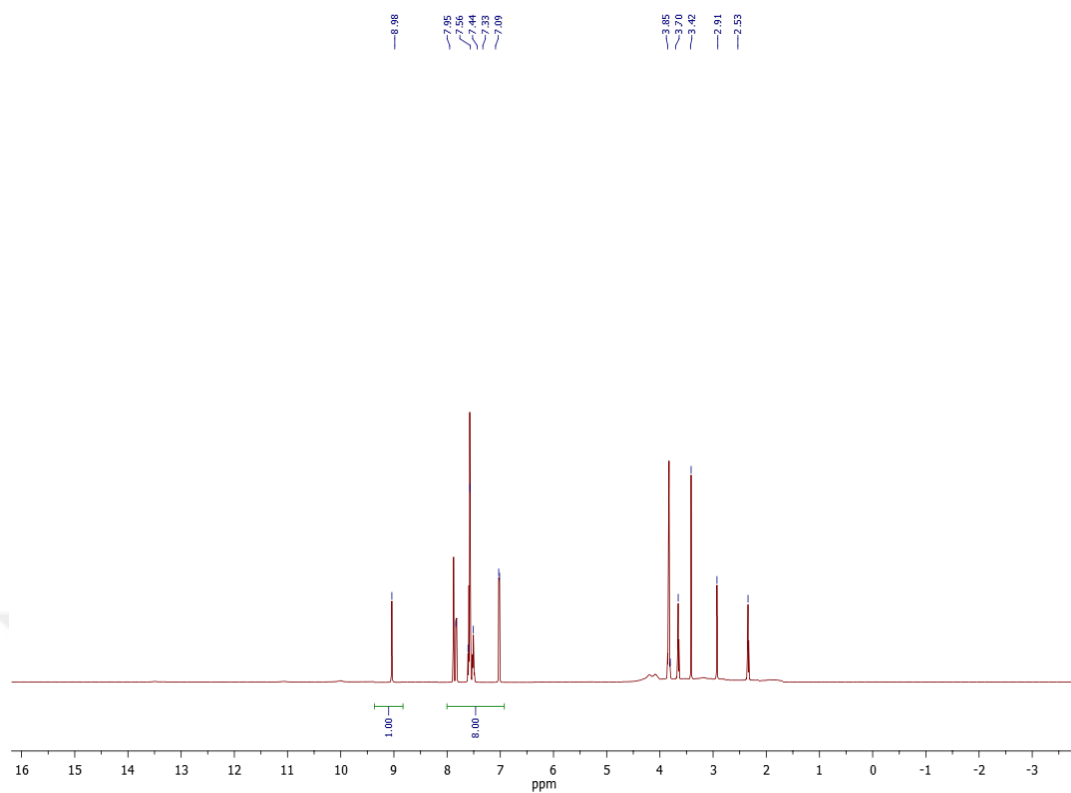
S. 6 L¹-Pd(II) kompleksinin ¹³C-NMR spektrumu



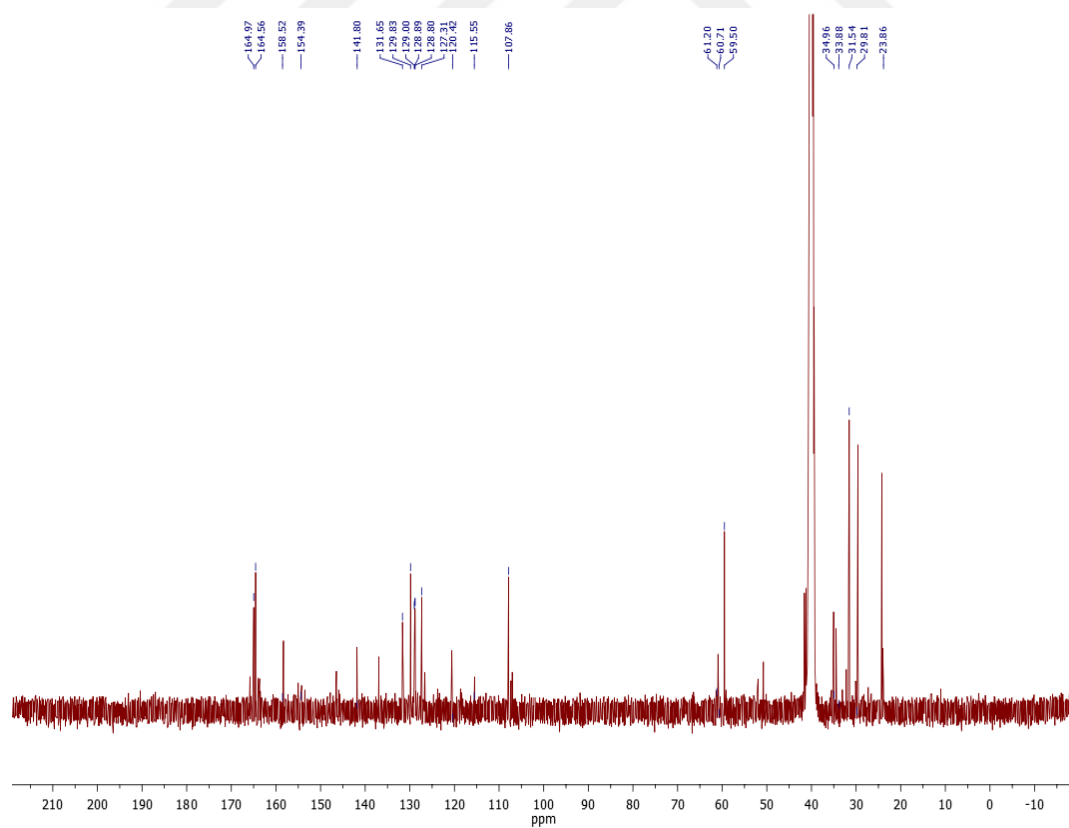
S. 7 $\text{L}^1\text{-Ru(II)}$ kompleksinin ^1H -NMR spektrumu



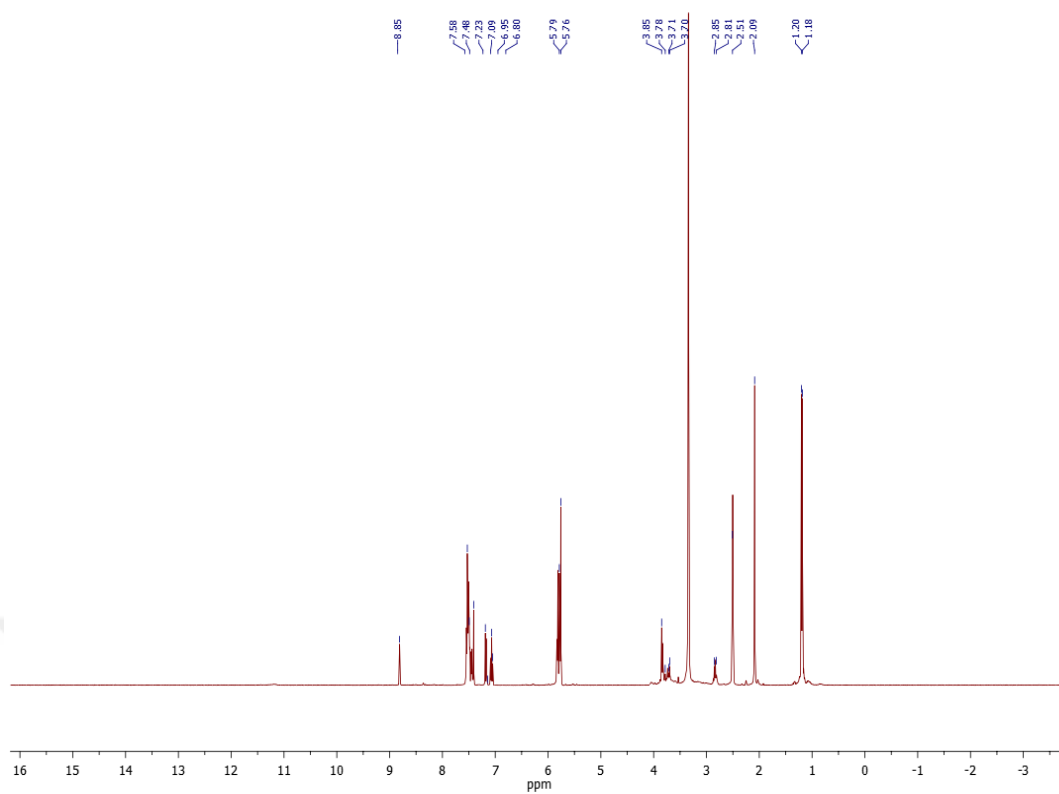
S. 8 $\text{L}^1\text{-Ru(II)}$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu



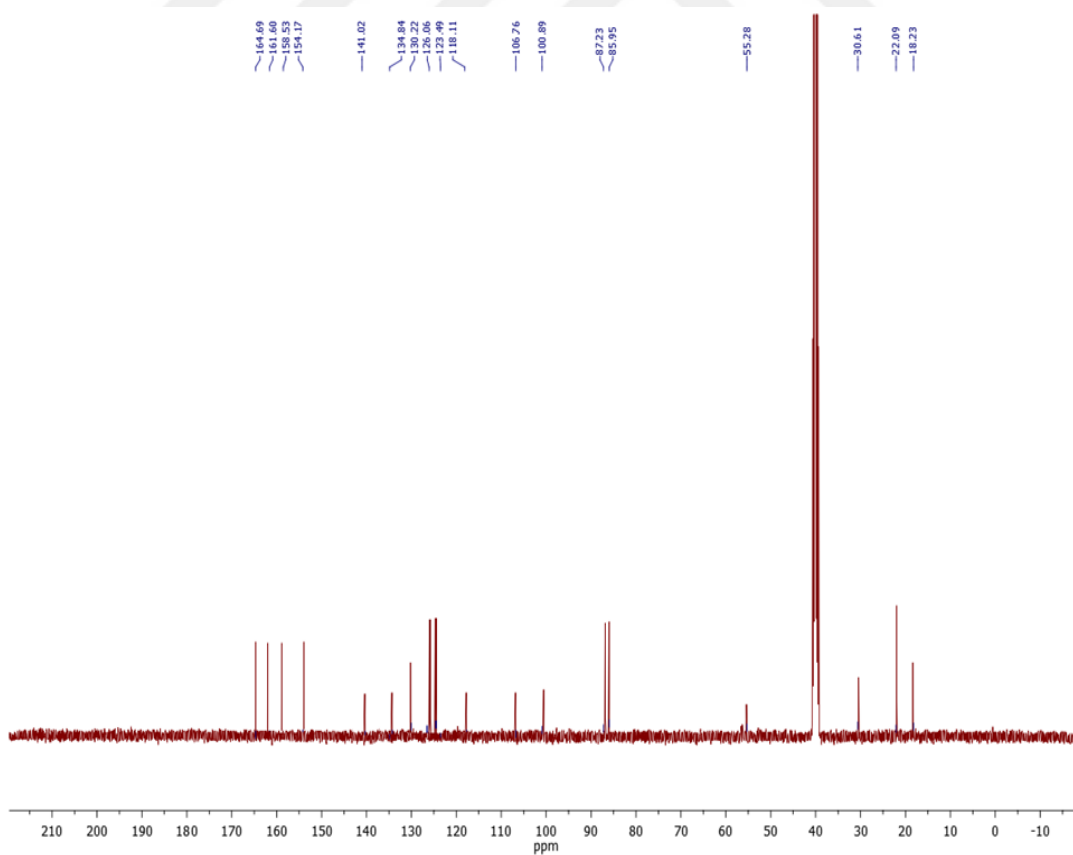
S. 9 L²-Pd kompleksinin ¹H-NMR spektrumu



S. 10 L²-Pd kompleksinin ¹³C-NMR spektrumu

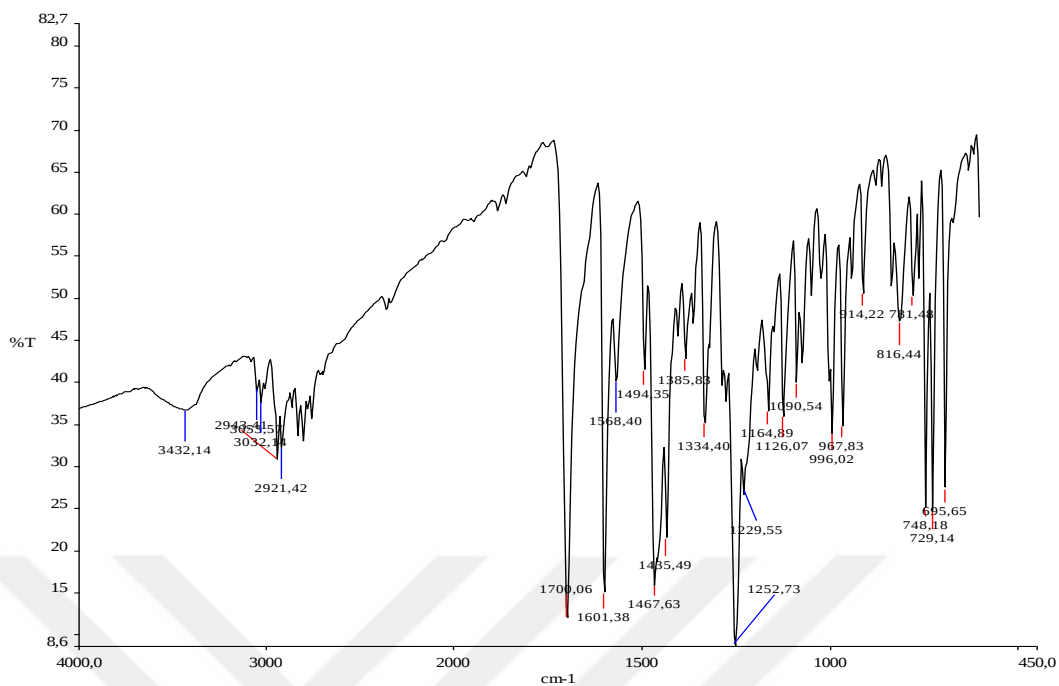


S. 11 L²-Ru kompleksinin ¹H-NMR spektrumu

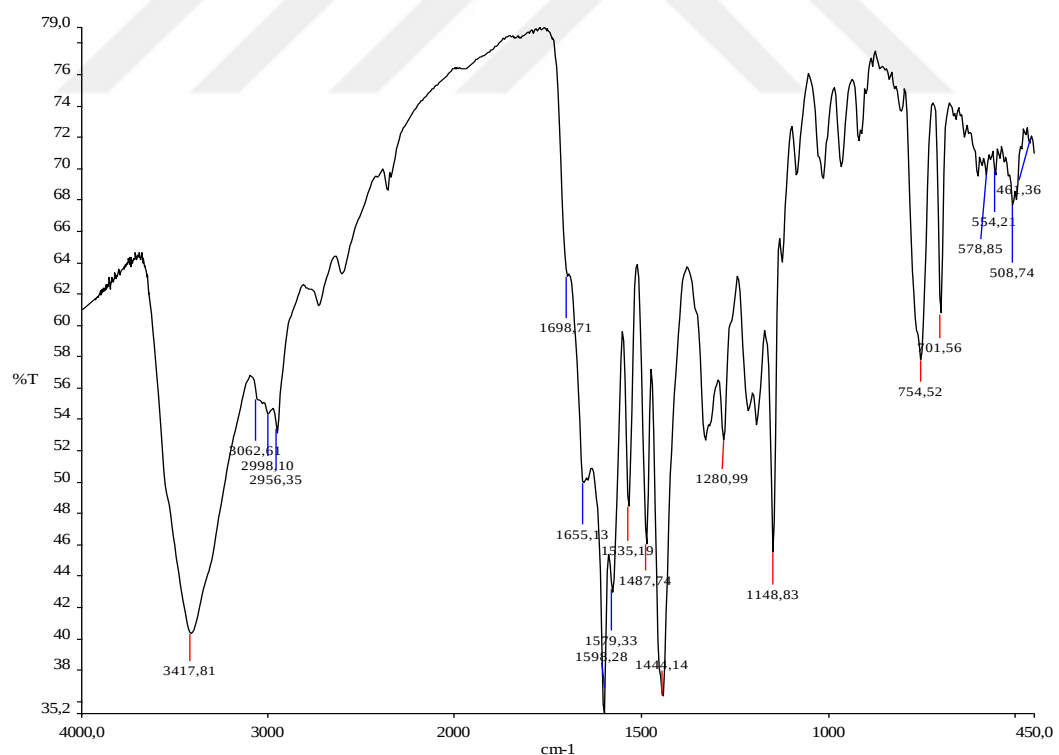


S. 12 L²-Ru kompleksinin ¹³C-NMR spektrumu

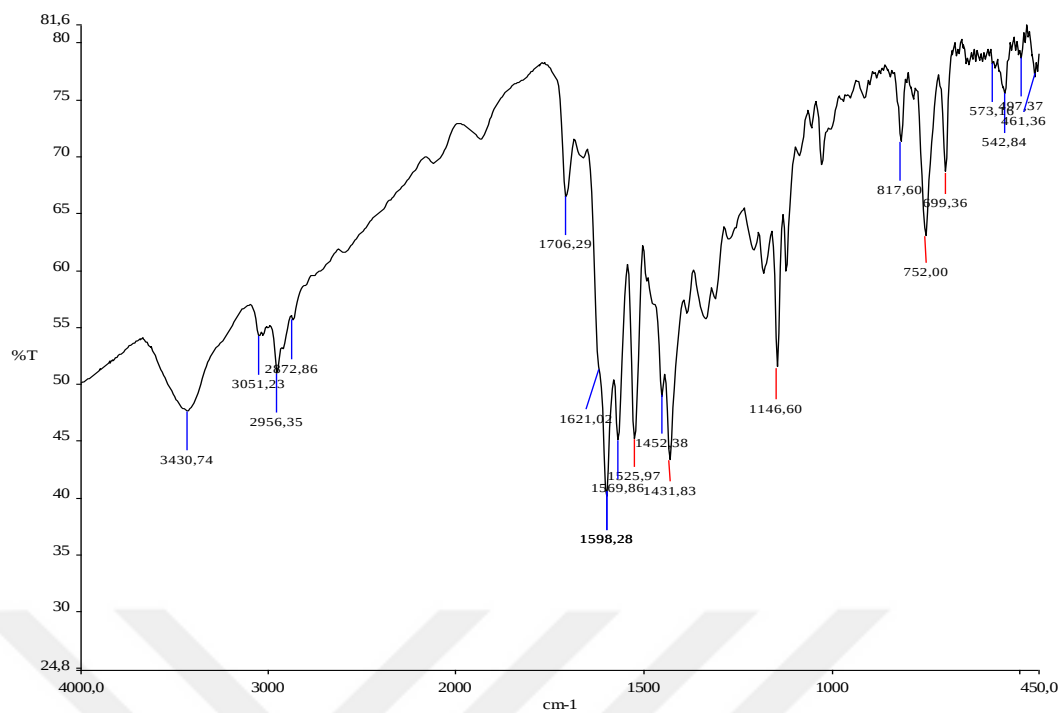
FT-IR SPEKTRUMLARI



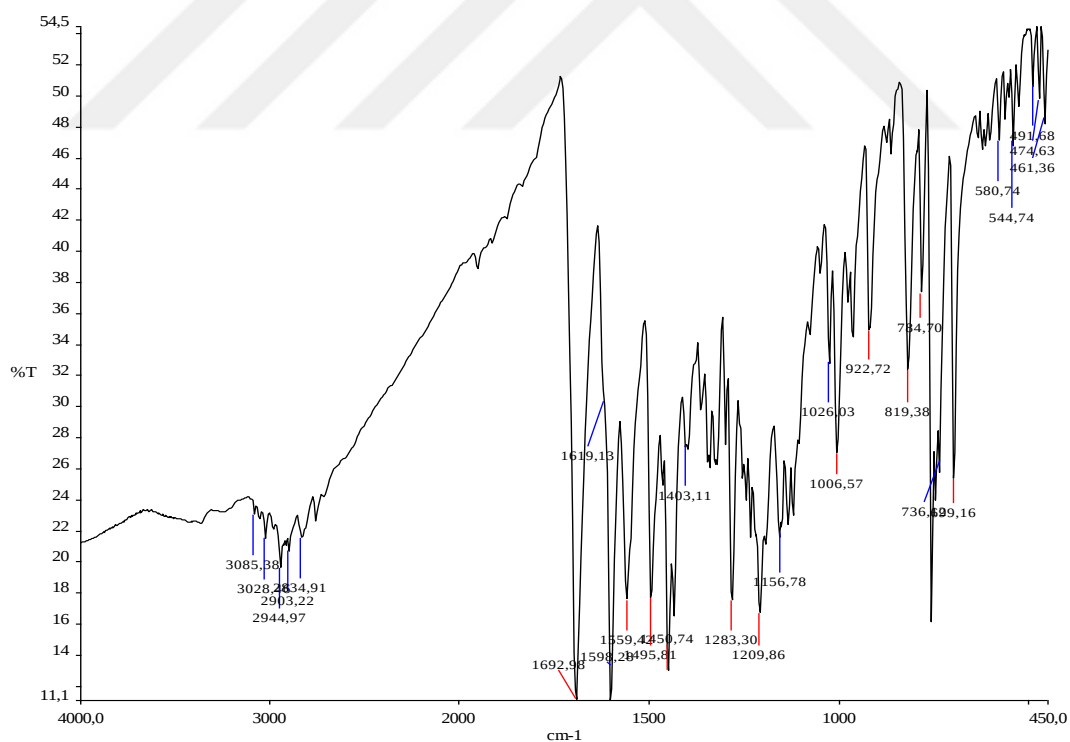
S. 13 Schiff bazı ligand (L¹) FT-IR spektrumu



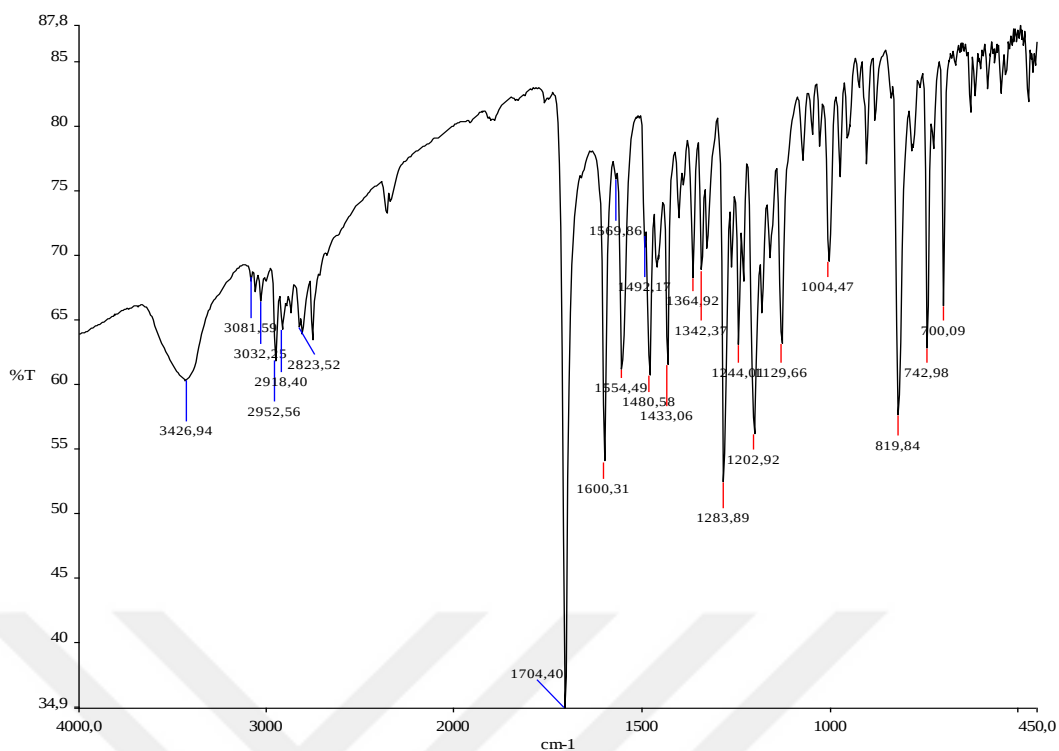
S. 14 L¹-Co(II) kompleksinin FT-IR spektrumu



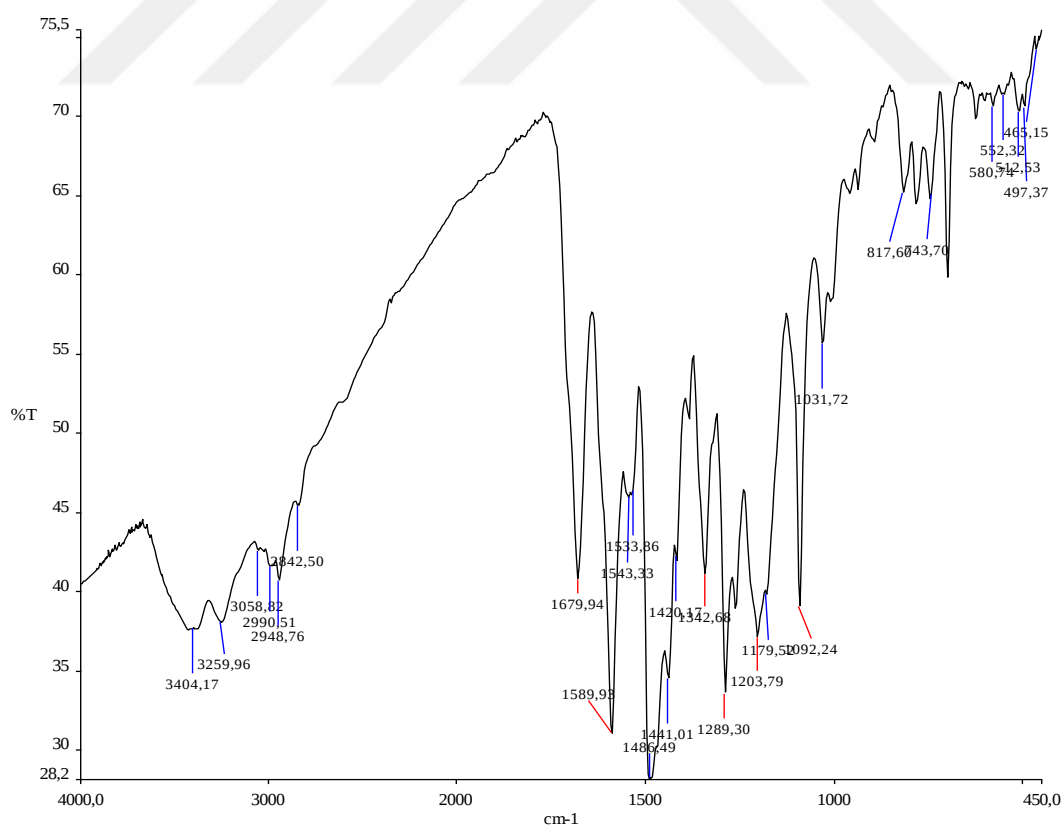
S. 15 L^1 -Ru(II) kompleksinin FT-IR spektrumu



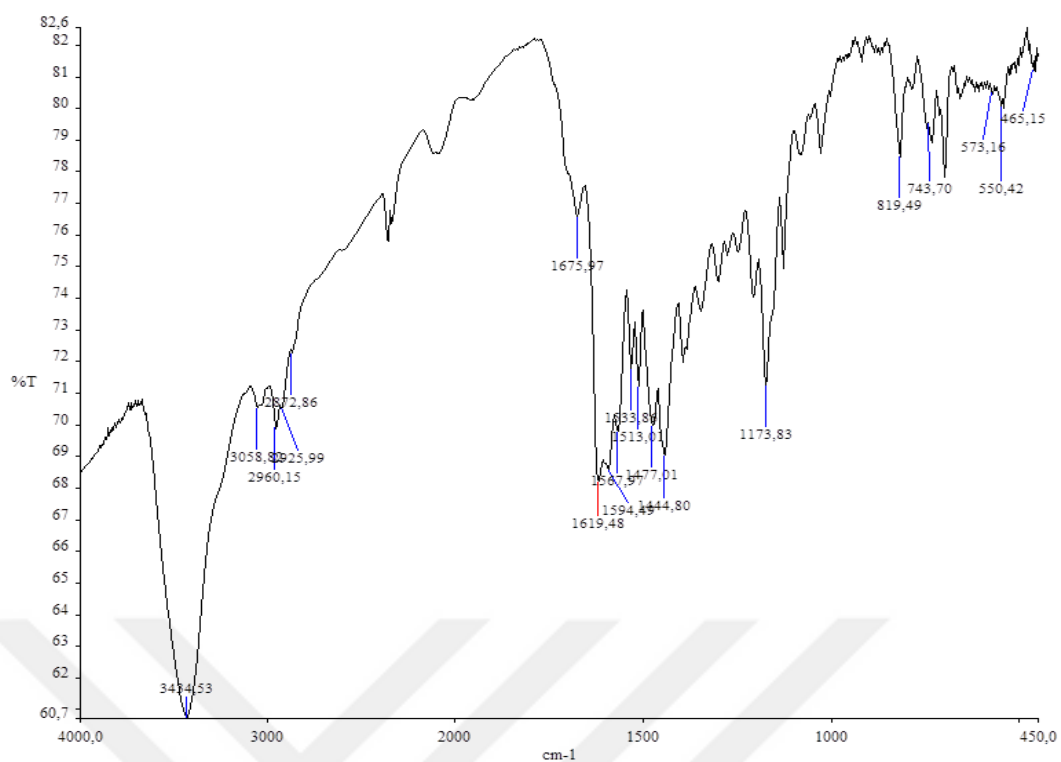
S. 16 L^1 -Pd(II) kompleksinin FT-IR spektrumu



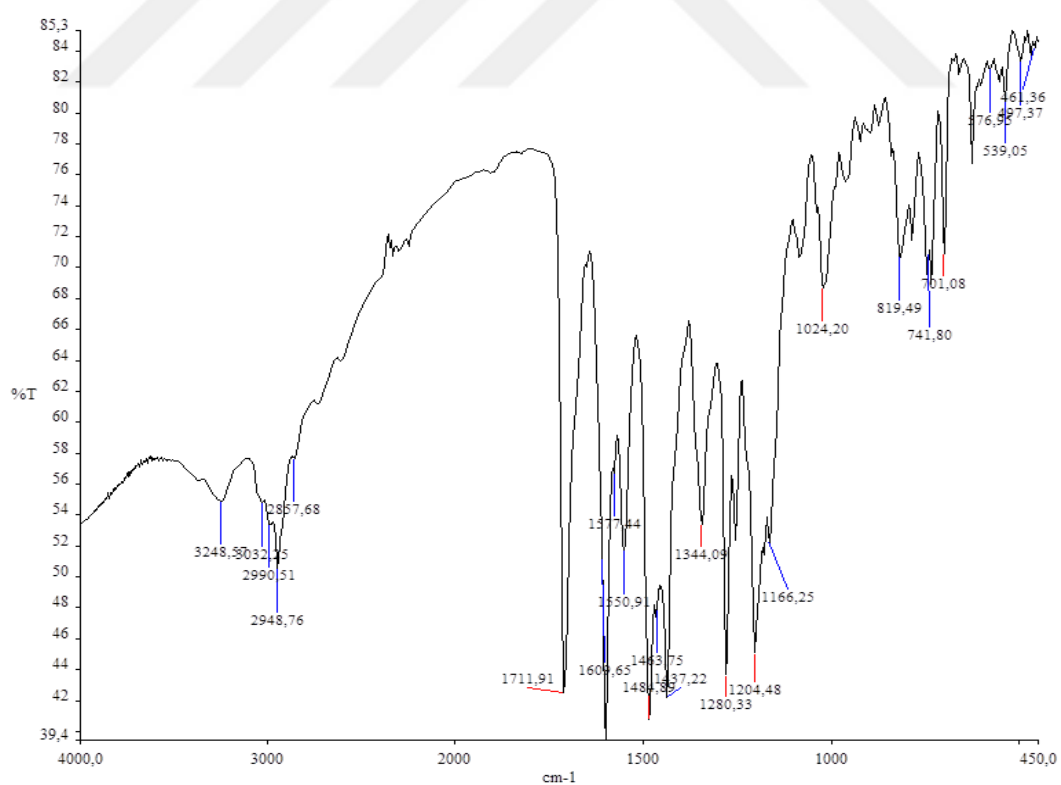
S. 17 Schiff bazı ligandının (L^2) FT-IR spektrumu



S. 18 $L^2\text{-Co(II)}$ kompleksinin FT-IR spektrumu

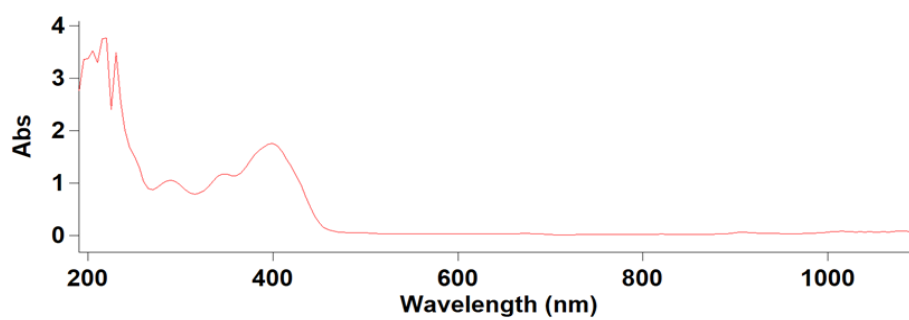


S. 19 L^2 -Ru(II) kompleksinin FT-IR spektrumu

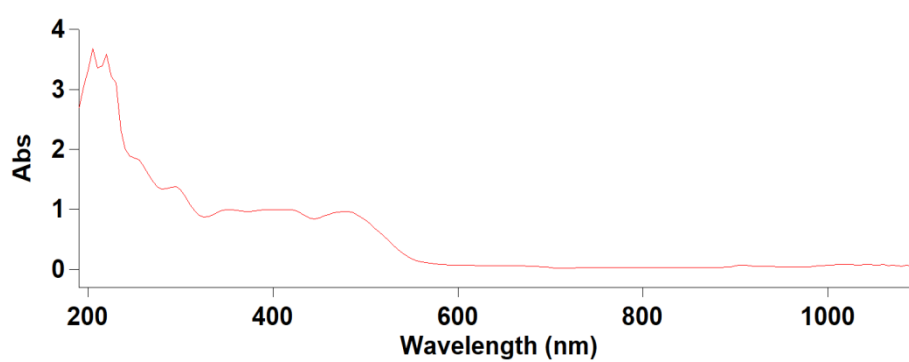


S. 20 L^2 -Pd(II) kompleksinin FT-IR spektrumu

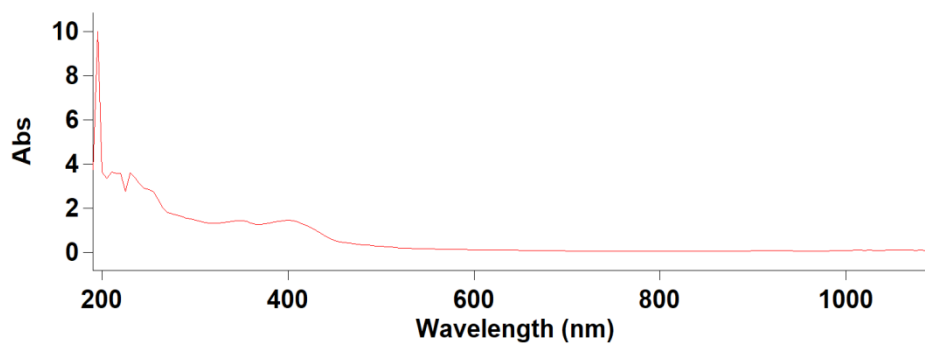
UV-VİS. SPEKTRUMLARI



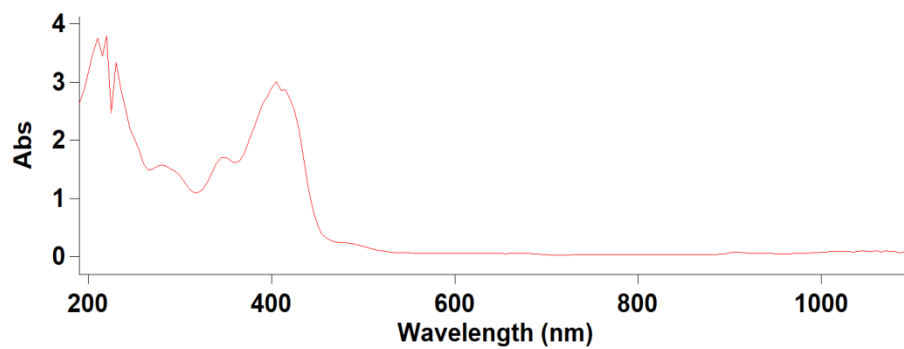
S. 21 L^1 ligandının UV-Vis. Spektrumu



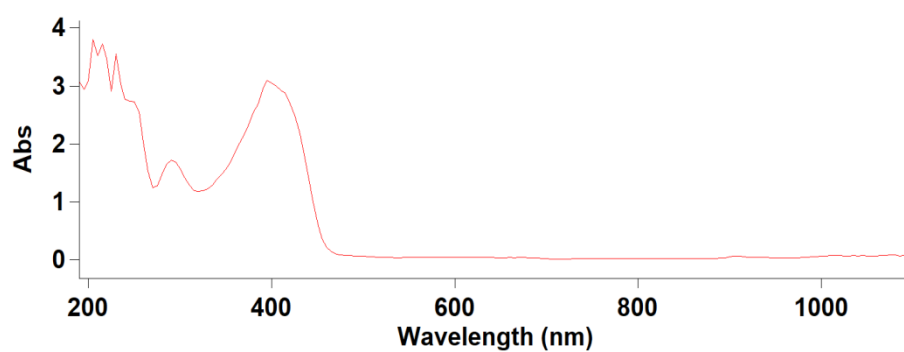
S. 22 L^1 -Co(II) kompleksinin UV-Vis. Spektrumu



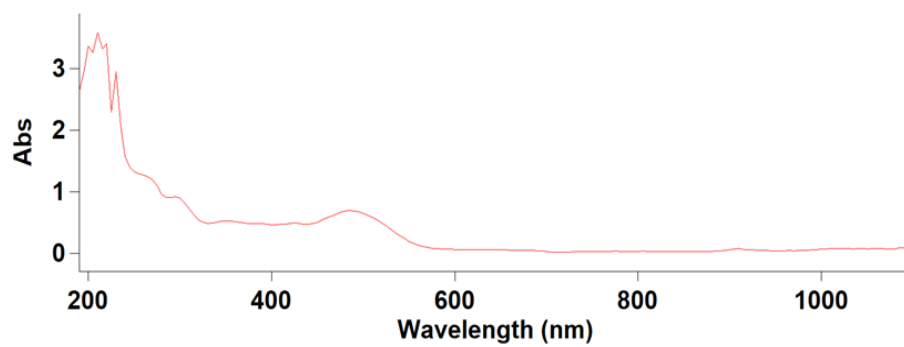
S. 23 L^1 -Ru(II) kompleksinin UV-Vis. Spektrumu



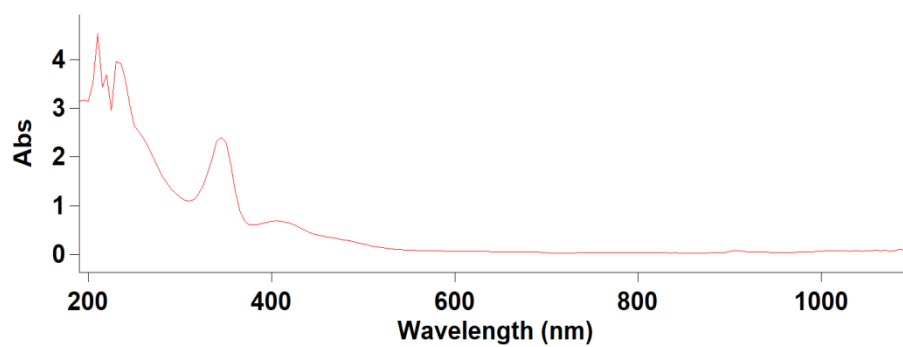
S. 24 L^1 -Pd(II) kompleksinin UV-Vis. Spektrumu



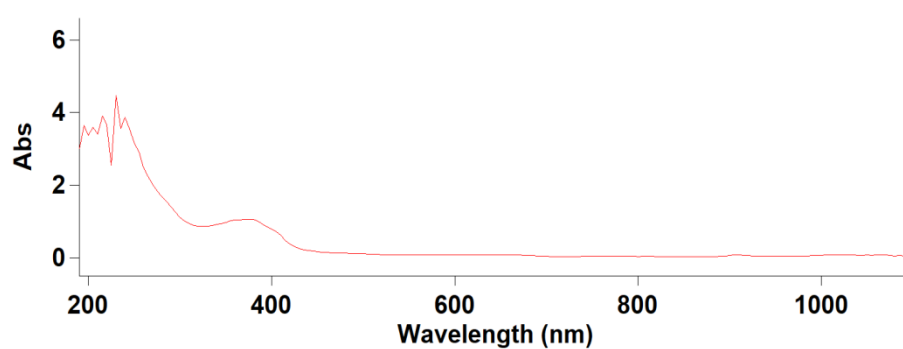
S. 25 L^2 -ligandının UV-Vis. Spektrumu



S. 26 L^2 -Co(II) kompleksinin UV-Vis. Spektrumu

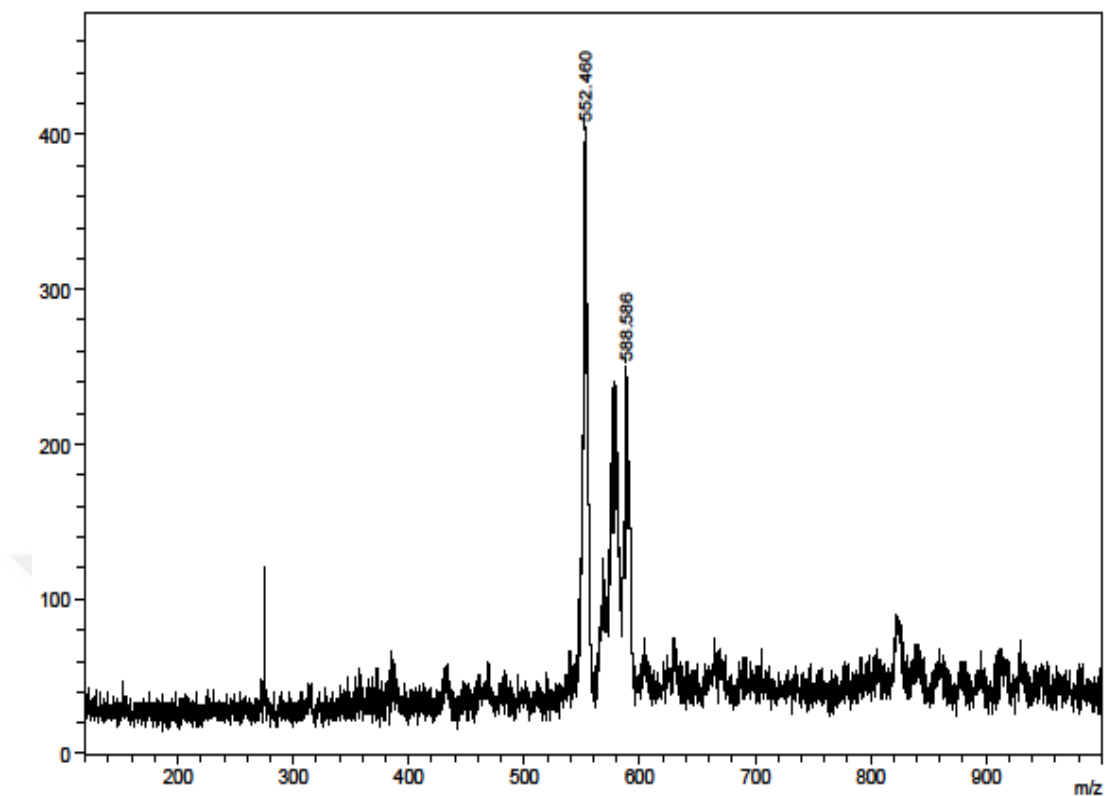


S. 27 L^2 -Ru(II) kompleksinin UV-Vis. Spektrumu

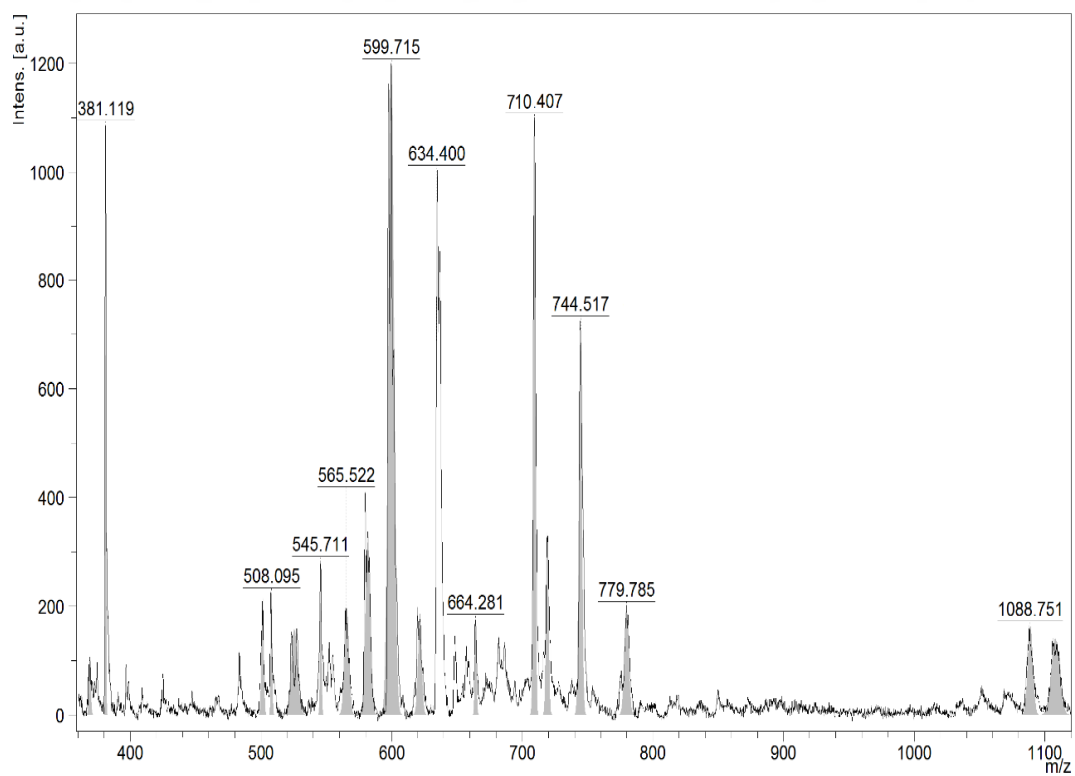


S. 28 L^2 -Pd(II) kompleksinin UV-Vis. Spektrumu

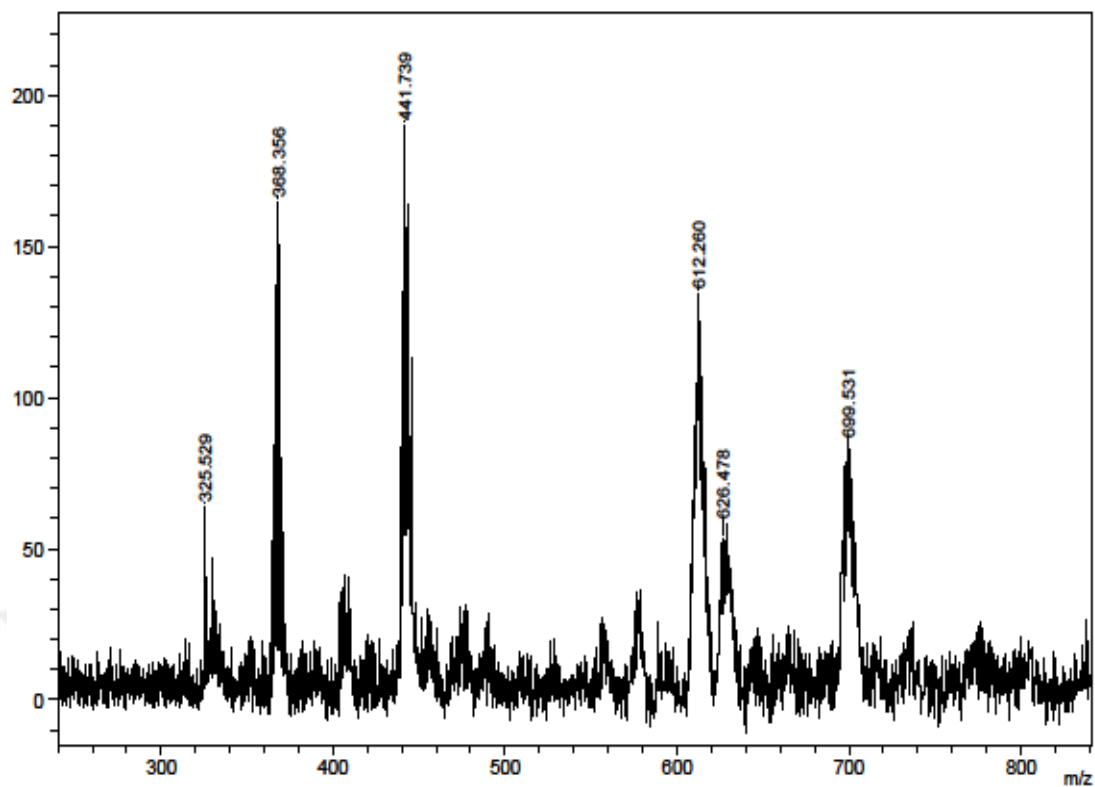
KÜTLE SPEKTRUMLARI



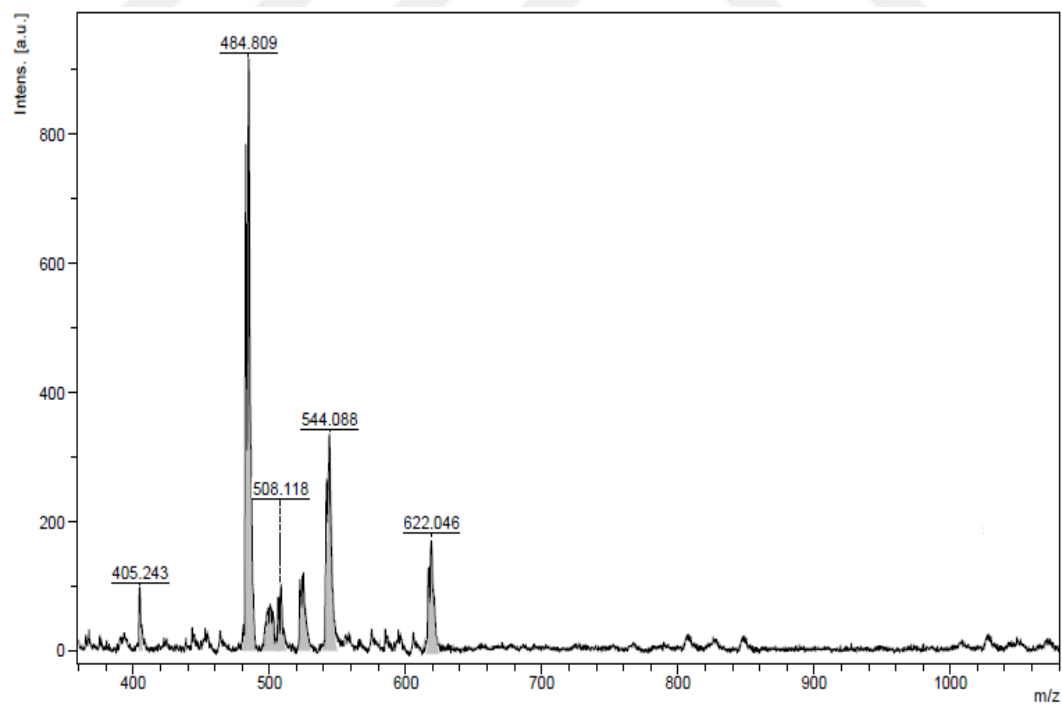
K. 1 $L^1\text{-Co(II)}$ kompleksinin kütle spektrumu



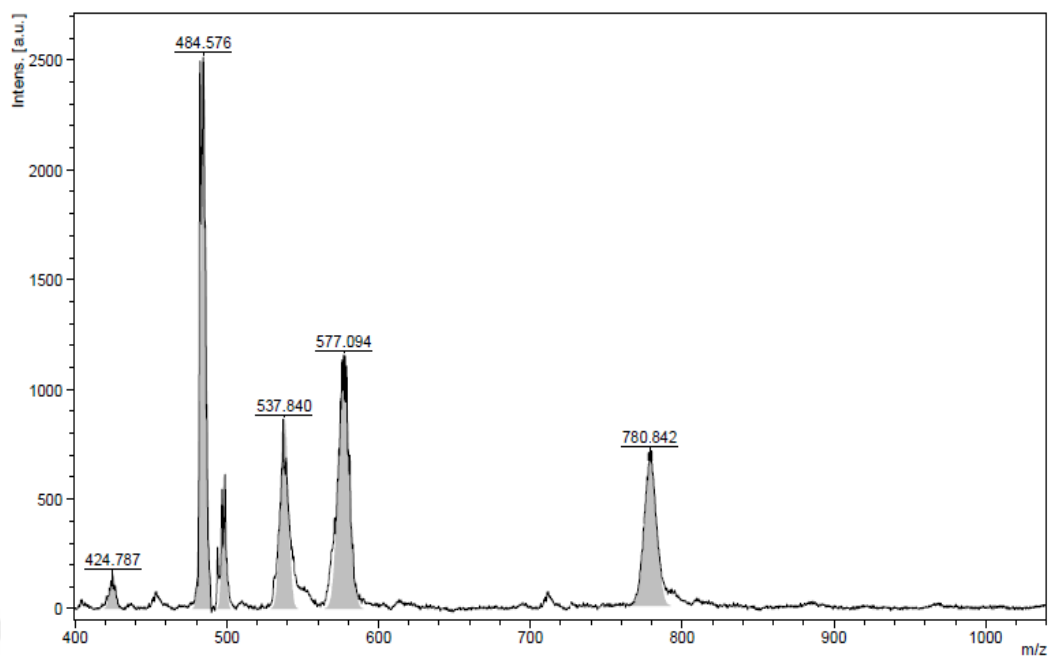
K. 2 $L^1\text{-Ru(II)}$ kompleksinin kütle spektrumu



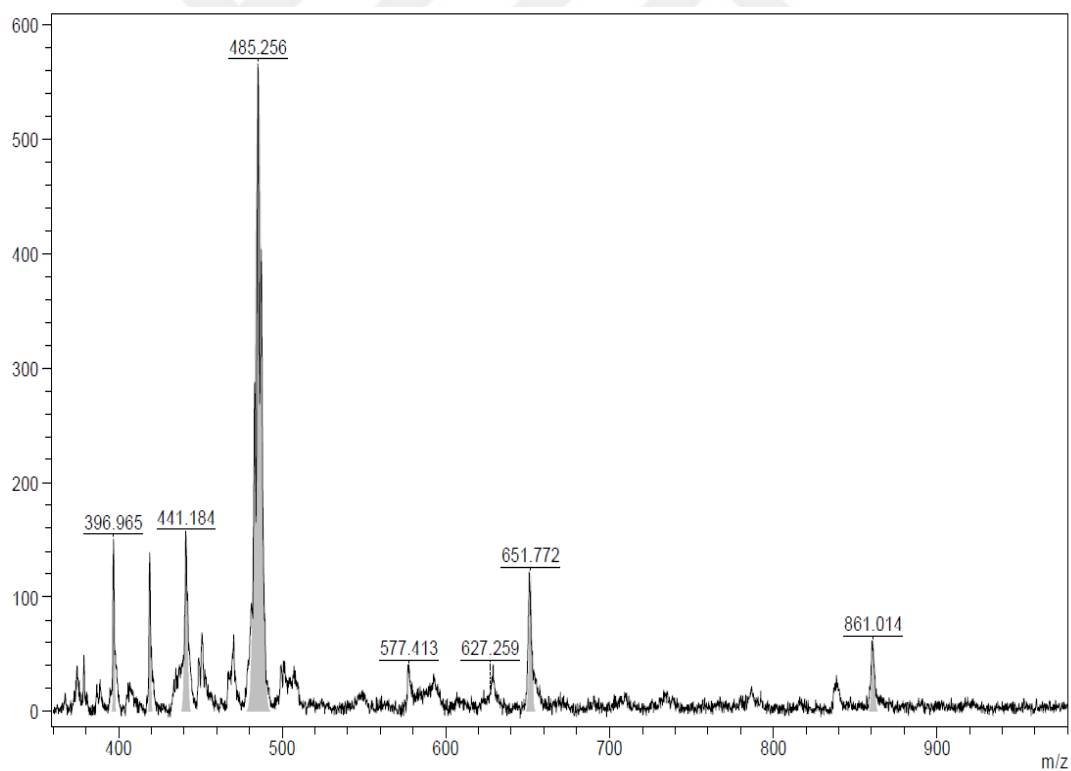
K. 3 L^1 -Pd(II) kompleksinin kütle spektrumu



K. 4 L^2 -Co(II) kompleksinin kütle spektrumu

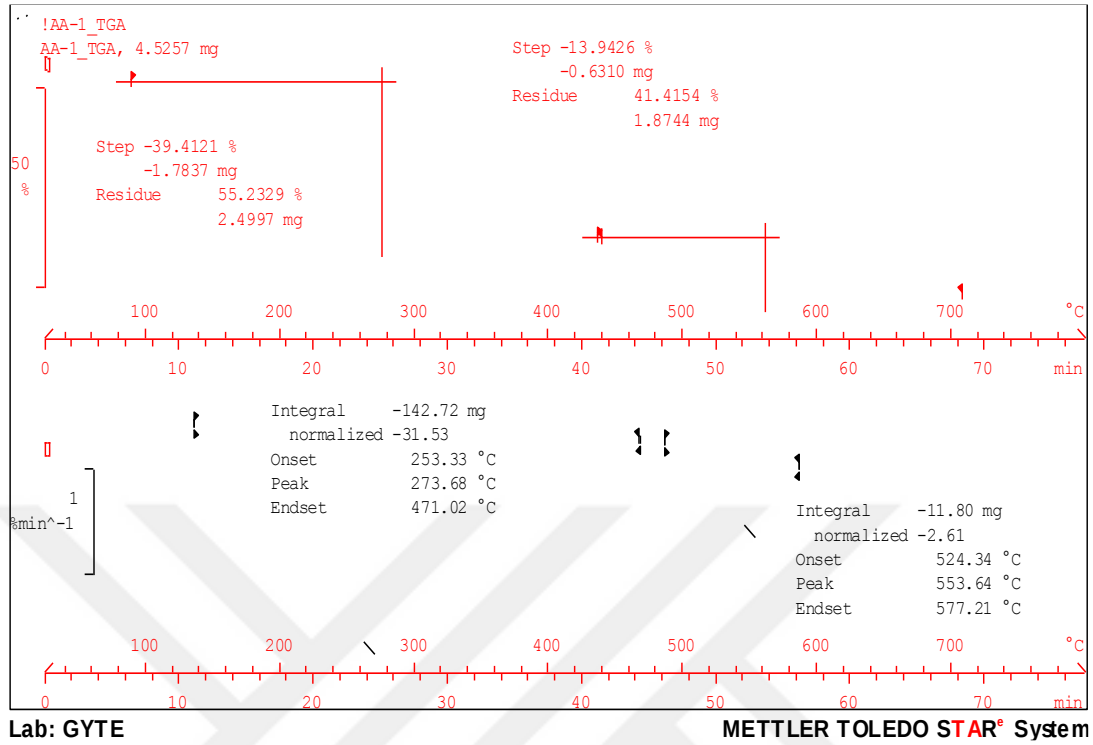


K. 5 L²-Ru(II) kompleksinin kütle spektrumu

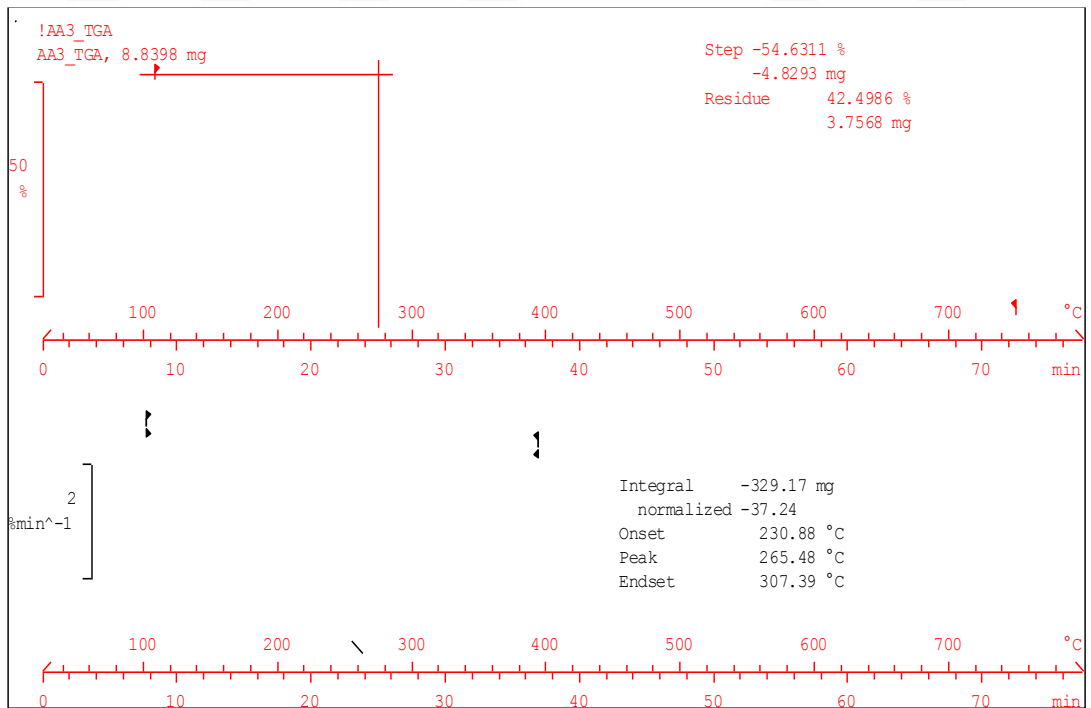


K. 6 L²-Pd(II) kompleksinin kütle spektrumu

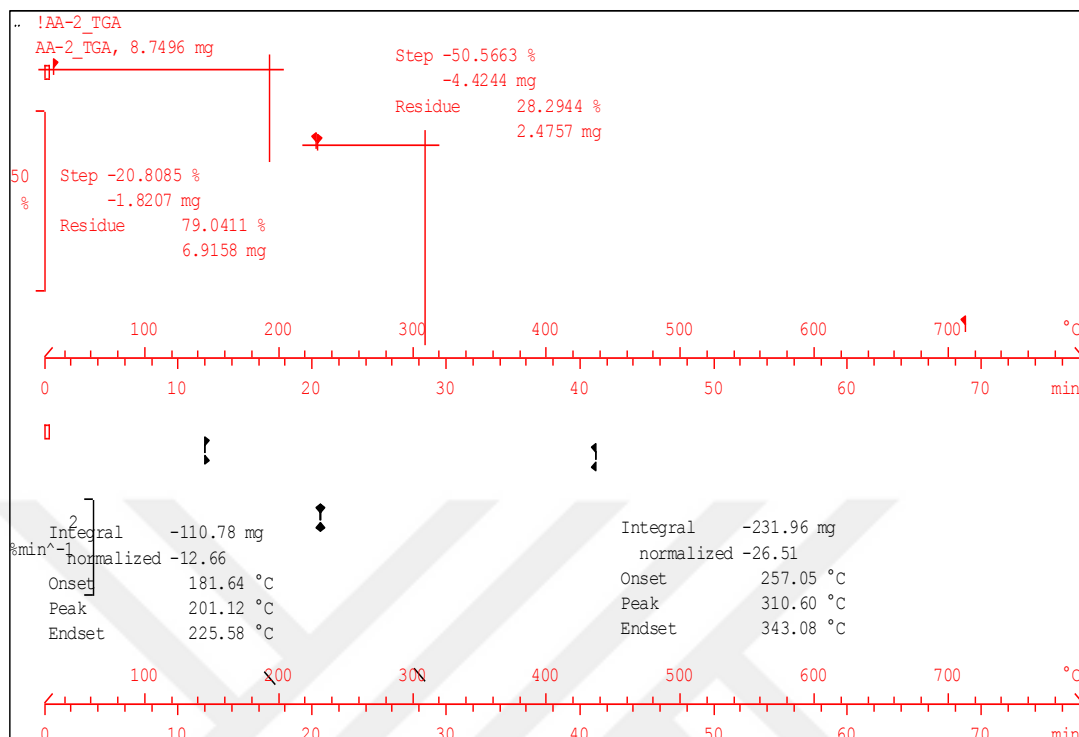
TERMAL EĞRİLER



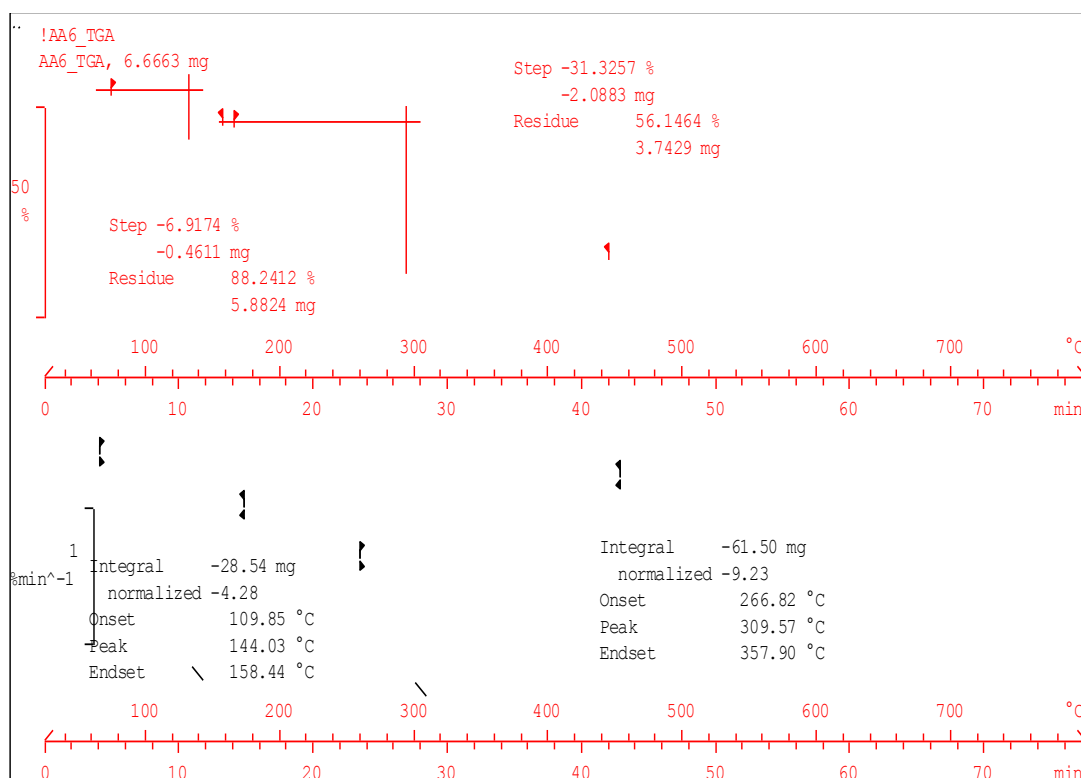
T. 1 L¹-Co(II) kompleksinin termal bozunma eğrisi



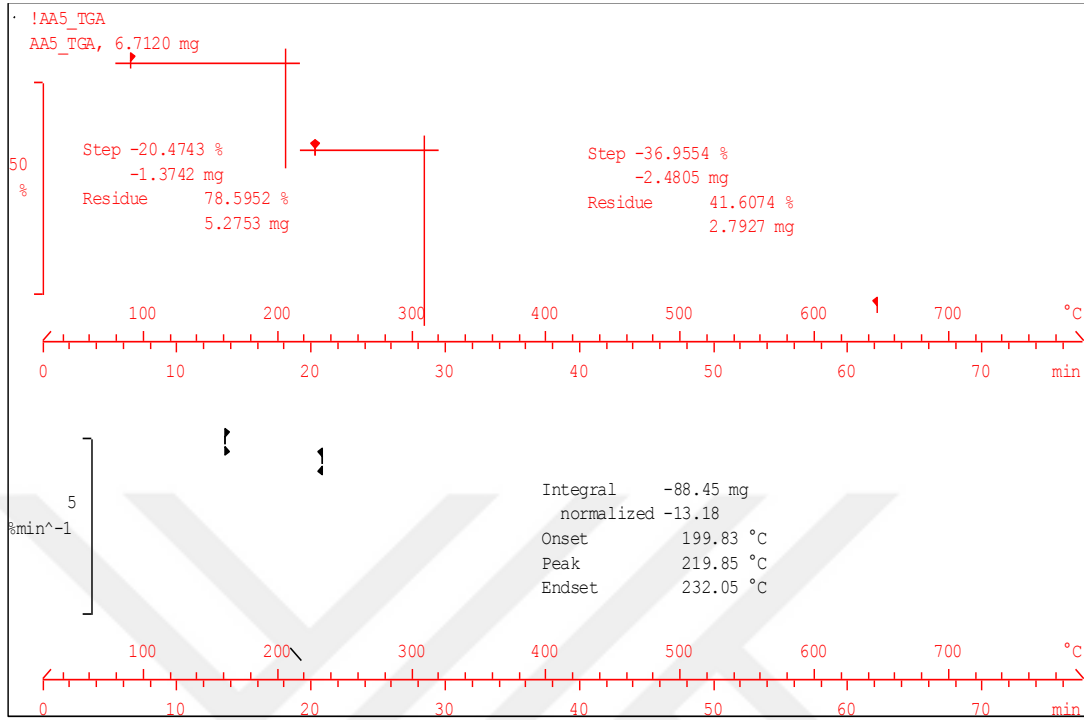
T. 2 L¹-Ru(II) kompleksinin termal bozunma eğrisi



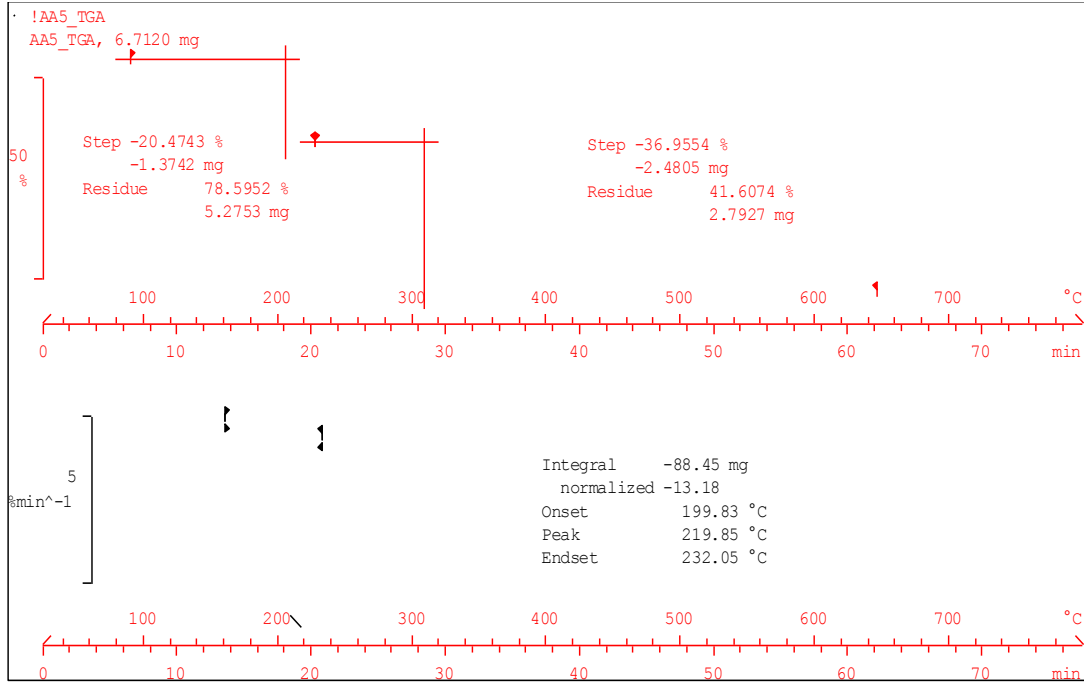
T. 3 L¹-Pd(II) kompleksinin termal bozunma eğrisi



T. 4 L²-Co(II) kompleksinin termal bozunma eğrisi



T. 5 L²-Ru(II) kompleksinin termal bozunma eğrisi



T. 6 L²-Pd(II) kompleksinin termal bozunma eğrisi